

Структура и фазовые превращения при горячей деформации высокотемпературного сверхпроводника Bi(Pb)2223: I. Вторичные фазы

Имаев М.Ф., Пархимович Н.Ю.[†]

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

[†]pn@imsp.ru

Structure and phase transformations during hot deformation of Bi(Pb)2223 high- T_c superconductor: I. Secondary phases

M.F. Imayev, N.Y. Parkhimovich

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

В работе систематически исследовано влияние горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением на фазовый состав и базисную текстуру ВТСП керамики Bi(Pb)2223. Обнаружен узкий температурный интервал $T_d=863-867^\circ\text{C}$, в котором острая текстура с фактором ориентации базисных плоскостей на уровне $F=0,996-0,997$ формируется при сравнительно малых углах кручения (около 10°). С помощью энергодисперсионного анализа и рентгеновской дифракции установлено изменение соотношения фаз в зависимости от температуры, угла кручения и участка образца. Обнаружена корреляция объемной доли и среднего размера частиц вторичных фаз со степенью базисной текстуры.

Ключевые слова: текстура, сверхпроводник, фазовый состав, деформация.

The effect of hot deformation by torsion superimposed with quasi-hydrostatic pressure on the phase composition and basal plane texture formation in a high- T_c superconductor Bi(Pb)2223 has been systematically studied. It was revealed that a strong texture with a factor of orientation of the basal planes at the level of $F = 0,996-0,997$ was formed in a narrow temperature range ($T_d = 863-867^\circ\text{C}$) and at relatively low twist angles (around 10°). Using EDX analysis and X-ray diffraction technique the phase ratio depending on deformation temperature, twist angle and sample region have been determined. It was found that the volume fraction and the mean particle size of secondary phases correlated with intensity of the basal texture.

Keywords: texture, superconductor, phase composition, deformation.

1. Введение

Высокотемпературная сверхпроводящая (ВТСП) керамика Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} {Bi(Pb)2223} благодаря высокой температуре перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c=105-110\text{K}$) перспективна для практического применения. Однако ее широкое применение сдерживается низким уровнем плотности критического тока. Важным условием получения большой плотности критического тока является наличие острой кристаллографической текстуры и высокой плотности центров пиннинга магнитного потока. Сильными центрами пиннинга являются мелкие частицы вторичных фаз.

В отличие от YBa₂Cu₃O_{7-x} (Y123) для керамики Bi(Pb)2223 расплавный метод текстурирования до сих пор не разработан ввиду очень узкой области существования фазы Bi2223 на диаграмме состояния

[1]. Керамику Bi(Pb)2223 деформируют, в основном, методом одноосного сжатия (либо в режиме ползучести, либо осадки) [2,3]. При этом получается аксиальная текстура с ориентацией оси [001] параллельно оси сжатия, причем степень ориентации базисных плоскостей хуже, чем в Y123, полученном расплавными методами. Для получения острой текстуры в ВТСП материалах весьма перспективен метод горячего кручения под квазигидростатическим давлением. Например, таким методом в Y123 и Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} (Bi2212) удалось получить текстуру с шириной на полувысоте кривой качания пика (001) FWHM=10° и 7,5° соответственно [5,6]. Установлено, что основными механизмами формирования текстуры в Y123 являются проскальзывание по границам зерен и направленный рост зерен, а в Bi2212 — проскальзывание по границам колоний зерен и направленный рост колоний зерен [5,6]. Показано, что крупные частицы вторичных фаз препят-

ствуют проскальзыванию зерен/колоний зерен друг относительно друга и размывают текстуру [5,6]. В этой связи для получения методом горячей деформации высокой токонесущей способности в ВТСП материале необходимо контролировать не только параметры матричной фазы, но и объемную долю и размер частиц вторичных фаз. Особенно это важно в случае керамики Bi2212 и Bi(Pb)2223, содержащих избыточный кислород (индекс «d» при кислороде), температура плавления которых заметно увеличивается под действием квазигидростатического давления. Это явление заметно усложняет фазовый состав и распределение фаз по образцу [6,7].

Работа состоит из двух частей. Первая часть посвящена исследованию влияния режимов горячего кручения под давлением на базисную текстуру, а также количественные и качественные характеристики вторичных фаз в керамике Bi(Pb)2223. Вторая часть работы будет посвящена исследованию влияния деформации на микроструктуру матричной фазы Bi(Pb)2223.

2. Материал и методика эксперимента

Исходным прекурсором для синтеза Bi(Pb)2223 была многофазная смесь состава Ca_2PbO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, Ca_2CuO_3 , Bi2223, Bi2212, CuO (ВНИИНМ). Смесь предварительно перетирала в течение 30 минут, компактировали под нагрузкой 2 т в таблетки диаметром 8 мм и спекали при температуре 855°C, 20 ч. После окончания спекания таблетки извлекали из горячей печи и закаливали на воздухе. После первого спекания таблетки вновь перетирала, компактировали и спекали по описанному выше режиму. Полученные таблетки деформировали кручением под давлением на машине сложного нагружения У-10/КМ-50 по следующим режимам: давление $\sigma=10$ МПа, скорость кручения $\omega=1,85 \cdot 10^4$ об/мин, угол поворота подвижной траверсы $\alpha=5-30^\circ$, температура деформации $T_d=845-885^\circ\text{C}$. Давление прикладывали к образцу в интервале температур 800-825°C на стадии нагрева и снимали в районе 800-785°C на стадии охлаждения. Для предотвращения химического взаимодействия с бойками образцы помещали между двумя тонкими монокристаллами MgO.

Для исследования микроструктуры и текстуры внутренних областей образцы сошлифовывали до половины высоты, полировали алмазными пастами различной зернистости и коллоидной суспензией OP-S (Struers) с размером частиц оксида кремния около 0,04 мкм. Степень базисной текстуры Bi(Pb)2223 оценивали методом Лотгеринга [8]. Фактор Лотгеринга $F = (L - L_o)/(1 - L_o)$ вычисляли по интегральной интенсивности рентгеновских пиков (1 0 5) и (0 0 10) фазы Bi(Pb)2223, где $L = I_{(0010)}/[I_{(0010)} + I_{(105)}]$ соответствует деформированному образцу, а $L_o = I_{o(0010)}/[I_{o(0010)} + I_{o(105)}]$ - порошку.

Фазовый состав образцов исследовали на микроскопе TESCAN VEGA с приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford Instruments X-act. Съёмку микроструктуры и химический анализ проводили в шести участках, расположенных вдоль радиуса образца на равном расстоянии друг от друга. Частицы различных фаз

отличаются по форме, поэтому в качестве характеристики размера взята средняя площадь частиц. Объемную долю и среднюю площадь частиц определяли планиметрически по контрасту на фоне матричной фазы.

Фаза Bi(Pb)2212 не видна на фоне фазы Bi(Pb)2223 ни во вторичных электронах, ни в режиме обратно отраженных электронов. Объемную долю Bi(Pb)2212 оценивали из рентгеновской дифрактограммы по отношению интегральной интенсивности пиков (0 0 8) фазы Bi(Pb)2212 и (0 0 10) фазы Bi(Pb)2223 по формуле:

$$V_{2212} = \frac{I_{2212(008)}}{I_{2223(0010)} + I_{2212(008)}} \quad (1)$$

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлена зависимость фактора F от угла кручения α при различных температурах деформации T_d . Величина F существенно зависит как от T_d , так и α . При каждой T_d при увеличении α значение F сначала растет, достигает максимума и далее падает. Наиболее высокая текстура реализуется в интервале температур 865-875°C: $T_d=865^\circ\text{C}$, $\alpha=10^\circ$; 875°C , $\alpha=25^\circ$. Особенно интересным является тот факт, что в интервале $T_d=863-867^\circ\text{C}$ острая текстура ($F=0,996-0,997$) формируется при относительно малых углах кручения ($\sim 10^\circ$).

В исследованных образцах обнаружены следующие вторичные фазы: Bi(Pb)2212, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Bi,Pb})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ (3221), CuO, SrO.

До деформации спеченный образец Bi(Pb)2223 содержит следующие вторичные фазы: Bi(Pb)2212 (около 10 об.%), $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (около 3 об.%), 3221 (менее 1 об.%), SrO (менее 1 об.%).

Горячая деформация приводит к заметному изменению фазового состава и размера частиц. В образцах керамики Bi(Pb)2223, деформированных в интервале температур $T_d=845-855^\circ\text{C}$, на всех углах α обнаружены фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 3221, CuO, а также частицы SrO. Фаза $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ встречается наиболее часто, размер ее частиц составляет 3-15 мкм. Частицы 3221 и CuO присутствуют в небольшом количестве (не более 1 об.%) и имеют примерно одинаковый размер

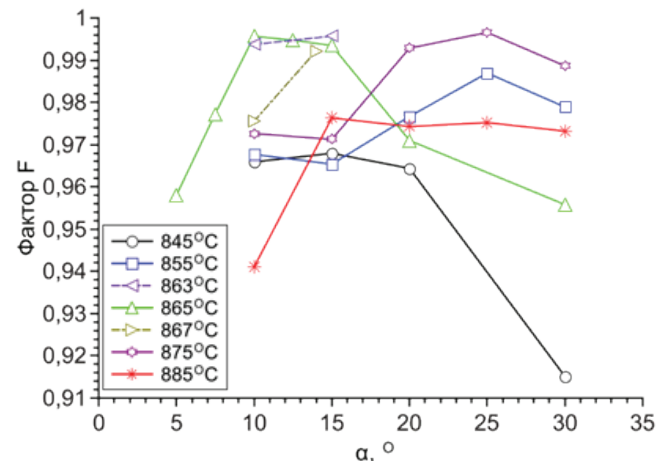


Рис.1. Зависимость фактора F керамики Bi(Pb)2223 от угла кручения α при различных температурах деформации T_d .

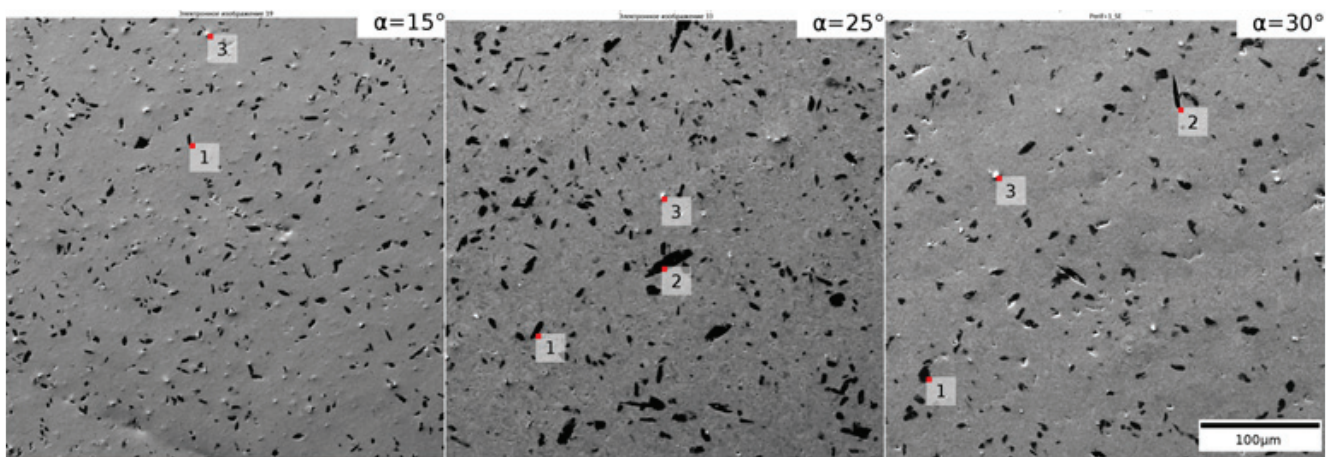


Рис. 2. Морфология частиц вторичных фаз в участке №4 образцов керамики Bi(Pb)2223, деформированных при $T_d=875^\circ\text{C}$, $\alpha=15, 25$ и 30° . Условные обозначения: 1 – $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$; 2 – $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$; 3 – CuO. Вторичные электроны.

1-3 мкм. Интересно ведет себя фаза SrO. На шлифе обнаруживается обычно не более 5-6 частиц SrO. При $T_d = 845^\circ\text{C}$ их размер составляет 30-50 мкм. При $T_d=855^\circ\text{C}$ начинается растворение частиц SrO с образованием на их месте фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Размер образующихся частиц $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ составляет 5-80 мкм. Также в образце с $T_d=845^\circ\text{C}$ и $\alpha=20^\circ$ было обнаружено несколько частиц фазы Ca_2PbO_4 размером менее 2 мкм. На фоне матрицы они имеют темный контраст. Из-за малых размеров и редких случаев обнаружения их форму установить не удалось.

В образцах, деформированных при $T_d=865^\circ\text{C}$, обнаружены фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 3221 и CuO. Размер основной вторичной фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ составляет 3-15 мкм. Количество частиц 3221 и CuO небольшое (не более 1 об.%), их размер составляет 1-3 мкм. До $\alpha=10^\circ$ происходит рост частиц фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. С увеличением угла кручения выше 10° частицы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ измельчаются.

Во всех образцах, деформированных при $T_d=875^\circ\text{C}$, фаза 3221 отсутствует, а CuO сохраняется в небольшом количестве во всех участках образцов (рис. 2). Размер частиц CuO не превышает 3-4 мкм. Во всех образцах присутствует фаза $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. При кручении на $\alpha>15^\circ$ появляются и растут частицы $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. Частицы $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ растут значительно быстрее, чем $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Размеры частиц $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ достигают максимума при $\alpha=25^\circ$ и составляют соответственно 3-17 мкм и 9-45 мкм. При $\alpha>25^\circ$ частицы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ измельчаются. Несмотря на то, что количество $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ растет, при $\alpha=30^\circ$ объемная доля $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ в 10-15 раз больше, чем доля $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$.

При $T_d=885^\circ\text{C}$ уже при $\alpha=10^\circ$ между 5 и 6 участком образца появляется кайма, связанная с полным распадом матричной фазы Bi(Pb)2223. При $T_d=885^\circ\text{C}$ увеличение α с 10° до 30° приводит к монотонному возрастанию ширины каймы от 1 до 2 мм. В участках 1-5 фаза Bi(Pb)2223 остается основной. В области каймы наблюдаются фазы $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, Bi(Pb)2212, 3221 и CuO. Кроме того, кайма имеет повышенную пористость, что свидетельствует о сильном выделении кислорода в этой области образцов. В участках 1-5 фаза $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ появляется на всех углах кручения. При

одних и тех же углах кручения количество $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ значительно больше, чем при $T_d=875^\circ\text{C}$. При $T_d=885^\circ\text{C}$ и $\alpha=10^\circ$ отношение объемных долей фаз $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$: $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ составляет 3:1. При увеличении α происходит изменение соотношения указанных фаз сторону уменьшения доли $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. При $T_d=885^\circ\text{C}$ и $\alpha=25^\circ$ данное соотношение составляет 2:1. При $\alpha=30^\circ$ объемные доли фаз увеличиваются, но их отношение сохраняется примерно на уровне 2:1.

Соотношение Sr и Ca в фазах $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ не зависит от температуры деформации, угла кручения и участка образца. В фазе $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ соотношение Sr:Ca = 40-45:55-60 (ат.%). В фазе $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ соотношение Sr:Ca = 15-30:70-85 (ат.%).

Несколько слов о фазе Bi(Pb)2212. Как было отмечено ранее, Bi(Pb)2212 не контрастирует на фоне Bi(Pb)2223, поэтому доля фазы Bi(Pb)2212 в общем количестве фаз Bi(Pb)2212+Bi(Pb)2223 оценивали из рентгеновской дифрактограммы. В недеформированном образце доля Bi(Pb)2212 составляет около 20%. Деформация приводит к уменьшению доли Bi(Pb)2212. Четкой зависимости объемной доли фазы Bi(Pb)2212 от температуры деформации и угла кручения не обнаружено. В деформированных образцах доля фазы Bi(Pb)2212 составляет 5-15%.

На рис. 3 приведены зависимости усредненных по всему образцу объемной доли (V) и средней площади (S) частиц всех вторичных фаз, кроме Bi(Pb)2212, от режима деформации. В интервале $T_d = 845-875^\circ\text{C}$ значения S и V сохраняются примерно на одном уровне: V составляет 5-10%, а S - 5-20 мкм². В образцах с $T_d=885^\circ\text{C}$ количество и размер вторичных фаз резко возрастает. По мере увеличения α с 10° до 30° значение V растет с 10 до 20%, а S - с 20 до 60 мкм².

4. Обсуждение результатов

Ранее было установлено, что в отсутствии квазигидростатического давления матричная фаза Bi(Pb)2223 распадается полностью при 875°C в течение 0,5 ч, в то время как под квазигидростатическим давлением около 10 МПа температура плавления Bi(Pb)2223 увеличивается почти на 50°C [7]. Данное обстоятельство связано с тем, что благодаря всестороннему сжатию избыточный кислород «запирается» в кристаллической решетке, что

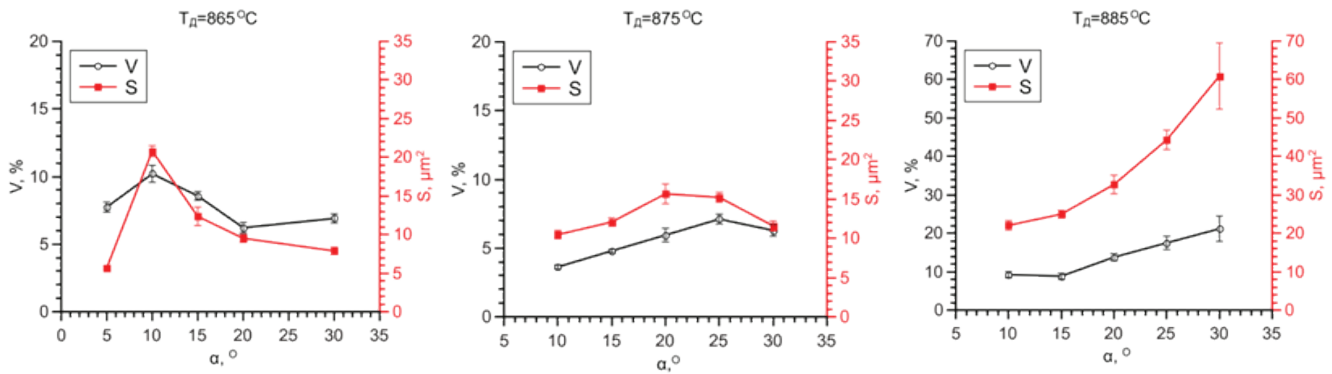


Рис. 3. Зависимость объемной доли V и средней площади S частиц вторичных фаз в образцах деформированной керамики Bi(Pb)2223 от угла кручения α в интервале $T_d=865-885^\circ\text{C}$.

приводит к возрастанию термической стабильности фазы Bi(Pb)2223 [6,7]. Но, поскольку давление квазигидростатическое, а образец довольно долго находится при высокой температуре, избыточный кислород постепенно выходит через боковую поверхность образца.

Полученные в настоящей работе данные по фазовому составу в зависимости от температуры деформации и участка образца можно объяснить вариацией локального содержания избыточного кислорода. По-видимому, существует некоторое пороговое содержание избыточного кислорода, обозначим его d^* . Если $d > d^*$, то фаза Bi(Pb)2223 не распадается, происходит только смена вторичных фаз с близкой стехиометрией. Если $d < d^*$, то фаза Bi(Pb)2223 распадается.

При $T_d=845-865^\circ\text{C}$ содержание избыточного кислорода в образце достаточно высокое. В этом интервале T_d устойчива фаза $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ со средней степенью окисления меди $-2,25$, а не $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, в которой степень окисления меди -2 . Частицы вторичных фаз достаточно равномерно распределены по радиусу образцов.

При $T_d=875^\circ\text{C}$ и $\alpha > 20^\circ$ (300 мин деформации) во всех участках образцов появляются частицы $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, что как раз и вызвано выходом избыточного кислорода. Причем в данном случае $d > d^*$, т.е. фаза Bi(Pb)2223 сохраняется основной во всех участках образцов. В участках с пониженным содержанием d становится стабильной фаза $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. Появление Cu^{2+} связано с уменьшением содержания избыточного кислорода в центральной части образцов. Благодаря тому, что T_d слабо превышает температурный интервал устойчивости фазы Bi(Pb)2223 без давления, а квазигидростатическое давление присутствует и в крайнем (6-м) участке образца, на краю образца фаза Bi(Pb)2223 не распадается.

На 885°C уже при $\alpha=10^\circ$ в центральной части образцов присутствует фаза $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, а на краю образца образуется кайма, в которой Bi(Pb)2223 полностью распалась. Т.е. в центральных областях образцов $d > d^*$, в то время как в кайме $d < d^*$.

Интересно ведет себя богатая свинцом фаза 3221. Фазу 3221 наблюдали в керамике Bi(Pb)2223 при температурах не выше 850°C [1]. В данной работе мы наблюдали 3221 после деформации в интервале $T_d=845-865^\circ\text{C}$. После $T_d=875^\circ\text{C}$ эта фаза не наблюдается ни в одном из участков образцов. После $T_d=885^\circ\text{C}$ фаза 3221 не наблюдается в центральной части образцов. Однако в кайме образцов, деформированных при 885°C , она вновь появ-

ляется. В 3221 висмут и свинец находятся в максимальных степенях окисления Bi^{+5} и Pb^{+4} и их образованию должен способствовать избыток кислорода в образце. По-видимому, даже в кайме образцов локально присутствует квазигидростатическое давление, способное в достаточном количестве «запереть» в решетке избыточный кислород, необходимый для образования фазы 3221.

Наблюдается необычная зависимость степени базисной текстуры от температуры и степени деформации. В интервале температур $T_d=865-875^\circ\text{C}$ острая текстура формируется при достаточно небольших углах кручения ($\alpha=10-25^\circ$) и достигает очень высокой для этого материала величины $F = 0,996-0,997$. В интервале $T_d=865-875^\circ\text{C}$ резко возрастает скорость диффузионных процессов, о чем свидетельствует растворение частиц SrO . Ниже $T_d=865^\circ\text{C}$ уровень текстуры невысокий, что, по-видимому, связано с низкой скоростью проскальзывания колоний зерен Bi(Pb)2223 друг относительно друга, а также сравнительно низкой скоростью их роста. Выше 875°C выделяется слишком много частиц вторичных фаз, которые, мешая проскальзыванию колоний и их росту, размывают текстуру.

Для образцов Bi(Pb)2223 , деформированных при $T_d=845-875^\circ\text{C}$, обнаружена корреляция F и S (см. рис. 3): наибольшее значение фактора F соответствует максимальному размеру частиц вторичных фаз. Размытие текстуры сопровождается измельчением частиц. Механизм измельчения частиц пока неясен. Это может быть как дробление частиц, так и их рекристаллизация. Для ответа на этот вопрос необходимы дополнительные исследования. При $T_d=885^\circ\text{C}$ корреляции F и S не наблюдается, что связано с сильным ростом количества и размера частиц $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ при углах кручения $\alpha > 15^\circ$. Как видно из рис. 1, при $T_d=885^\circ\text{C}$ в интервале $\alpha=15-30^\circ$ фактор F практически не изменяется, сохраняясь на относительно невысоком уровне $F=0,973-0,976$.

Заключение

В работе исследованы текстура и фазовый состав керамики Bi(Pb)2223 , деформированной горячим кручением под квазигидростатическим давлением на скорости кручения $\omega=1,84 \cdot 10^{-4}$ об/мин. Установлено, что наиболее острая текстура формируется при следующих режимах: $T_d=865^\circ\text{C}$, $\alpha=10^\circ$ и $T_d=875^\circ\text{C}$, $\alpha=25^\circ$. Фактор ориентации базисных плоскостей (фактор F) для этих

образцов составляет $F=0,996$ и $F=0,997$ соответственно. В интервале температур деформации $T_d=845-875^\circ\text{C}$ обнаружена корреляция фактора F со средним размером частиц вторичных фаз: при заданных температурах деформации максимальному значению фактора F соответствует максимальное среднее значение размера частиц вторичных фаз. На данный момент не удалось установить причину взаимосвязи уровня текстуры с размером частиц вторичных фаз, в связи с чем планируется провести систематическое исследование микроструктуры матричной фазы и более детальную аттестацию текстуры образцов.

Литература

1. P. Majewski J. Mater. Res. **15**(4), 854 (2000).
2. Murayama N., Vander Sande J.B. Physica C. **241**, 235 (1995).
3. Rouessac V., Wang J., Provost J., Desgardin G. Physica C. **268**, 225 (1996).
4. M.F. Imayev, R.R. Daminov, M. Reissner, W. Steiner, M.V. Makarova, P.E. Kazin Physica C. **467**, 14 (2007).
5. Imayev M.F., Kabirova D.B., Dementyev A.V. New Research on YBCO Superconductors, Ed. David M. Friedman. **235** (2008).
6. Imayev M.F., Daminov R.R., Popov V.A., Kaibyshev O.A. Physica C. **422** (1-2), 27 (2005).
7. Imayev M.F., Gazizov M.R., Malofeev S.S., Khazgaliev R.G. Deformation and Fracture of Materials (Deformatsiya I Razrushenie materialov) (2), 17(2010) (in Russian) [Имаев М.Ф., Газизов М.Р., Хазгалиев Р.Г. Деформация и разрушение материалов. (2), 17 (2010)].
8. Lotgering F.K. J. Inorg. Nucl. Chem. **9**(9), 113 (1959).