

**Received:** 12.11.2018

**Revised:** 28.11.2018

**Accepted:** 30.11.2018

**DOI:** 10.17804/2410-9908.2018.6.203-213

## THE STRUCTURE OF MgB<sub>2</sub> CERAMICS SYNTHESIZED UNDER QUASI-HYDROSTATIC PRESSING

E. I. Kuznetsova<sup>a)\*</sup>, M. V. Degtyarev<sup>b)</sup>, T. P. Krinitsina<sup>c)</sup>, and Yu. V. Blinova<sup>d)</sup>

*M. N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation*

<sup>a)</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-1530-6091>  [monocrist@imp.uran.ru](mailto:monocrist@imp.uran.ru);

<sup>b)</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-8482-4928>  [degtyarev@imp.uran.ru](mailto:degtyarev@imp.uran.ru);

<sup>c)</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-1029-0737>  [krinitsina@imp.uran.ru](mailto:krinitsina@imp.uran.ru);

<sup>d)</sup>  <https://orcid.org/0000-0003-2642-2589>  [jmll@imp.uran.ru](mailto:jmll@imp.uran.ru)

\*Corresponding author. E-mail: [monocrist@imp.uran.ru](mailto:monocrist@imp.uran.ru)

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russian Federation

The paper deals with the issues of compaction and the formation of the structure of the MgB<sub>2</sub> compound obtained under the conditions of all-around compression in a Toroid chamber (quasi-hydrostatic pressing), due to which the product has almost the same density throughout the volume. It is shown that the densest finely dispersed ceramics with a grain size of ~100 nm can be obtained from the synthesized MgB<sub>2</sub> compound by quasi-hydrostatic pressing ( $P = 4\text{--}5$  GPa) at room temperature followed by reductive annealing. Deformation and annealing combined made it possible to obtain ceramics with a density of  $2.4\text{ g/cm}^3$  and a critical current density of  $6.7 \times 10^4\text{ A/cm}^2$  (at 30 K).

**Keywords:** MgB<sub>2</sub> ceramics, quasi-hydrostatic pressure, Toroid chamber.

### Acknowledgment

*The research was performed on the equipment of the Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials collective use center of IPM UB RAS.*

*We are grateful to A. V. Pashev for deforming the samples.*

*The work was performed within the state assignment on the subject of Pressure (No. AAAA-A18-118020190104-3) and supported by UB RAS project No. 18-10-2-24.*

### References

1. Takano Y., Takeya H., Fujii H., Kumakura H., Hatano T., Togano K., Kito H., Ihara H. Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> bulk materials prepared by high-pressure sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, no. 19, pp. 2914–2916. DOI: 10.1063/1.1371239.
2. Jung C.U., Park M.S., Kang W.N., Kim M.S., Kim K.H., Lee S.Y., Lee S.I. Effect of sintering temperature under high pressure on the superconductivity of MgB<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, no. 26, pp. 4157. DOI: 10.1063/1.1382632.
3. Yu R.C., Li S.C., Wang Y.Q., Kong X., Zhu J.L., Li F.Y., Liu Z.X., Duan X.F., Zhang Z., Jin C.Q. EELS studies of MgB<sub>2</sub> superconductor obtained under high pressure. *Physica C*, 2001, vol. 363, no. 3, pp. 184–188.

4. Jin S.Q., Li S.C., Zhu J.L., Li F.Y., Liu Z.Y., Yu R.S. High Critical Current Density of MgB<sub>2</sub> Bulk Superconductor High-pressure Synthesized Directly from the Elements. *J. of Materials Research*, 2002, vol. 17, no. 3, pp. 525–527.
5. Kuznetsova E.I., Krinitsina T.P., Sudareva S.V., Blinova Yu.V., Degtyarev M.V., Akshentsev Yu.N. Mechanisms of Cold Deformation under High Pressure of Superconductive MgB<sub>2</sub> Ceramics. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 8, pp. 802–809. DOI: 10.1134/S0031918X18080070.
6. Degtyarev M.V., Pilyugin V.P., Akshentsev Y.N., Kuznetsova E.I., Krinitsina T.P., Blinova Y.V., Sudareva S.V., Romanov E.P. Influence of high-pressure deformation and annealing on the structure and properties of a bulk MgB<sub>2</sub> superconductor. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 8, pp. 772–782. DOI: 10.1134/S0031918X16080032.
7. Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T., Huang J.Y., Civalo L., Peterson D.E., Mueller F.M., Xu H.F. Mg(B; O) precipitation in MgB<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, pp. 6208–6215.
8. Wenzel T., Nickel K.G., Glaser J., Meyer H.J., Eyidi D., Eibl O. Electron probe microanalysis of Mg–B compounds: stoichiometry and heterogeneity of superconductors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2003, vol. 198, pp. 374–386. DOI 10.1002/pssa.200306625.
9. Eyidi D., Eibl O., Wenzel T., Nickel K.G., Schlachter S.I., Goldacker W. Superconducting properties, microstructure and chemical composition of MgB<sub>2</sub> sheathed materials. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, vol. 16, pp. 778–788.
10. Kuznetsova E.I., Krinitsina T.P., Degtyarev M.V., Blinova Yu.V. Structure of magnesium diboride after cold deformation and low-temperature recovery anneal. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 12. In print.

Подана в журнал: 12.11.2018  
УДК 669.721'781:620.186.5  
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.6.203-213

## СТРУКТУРА КЕРАМИКИ СОЕДИНЕНИЯ $MgB_2$ , ПОЛУЧЕННОЙ В УСЛОВИЯХ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Е. И. Кузнецова<sup>a)\*</sup>, М. В. Дегтярев<sup>b)</sup>, Т. П. Криницина<sup>b)</sup>, Ю. В. Блинова<sup>c)</sup>

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, 620108, г. Екатеринбург, Российская Федерация*

- a)  <https://orcid.org/0000-0002-1530-6091>  [monocrist@imp.uran.ru](mailto:monocrist@imp.uran.ru);  
b)  <https://orcid.org/0000-0001-8482-4928>  [degtyarev@imp.uran.ru](mailto:degtyarev@imp.uran.ru);  
b)  <https://orcid.org/0000-0003-1029-0737>  [krinitsina@imp.uran.ru](mailto:krinitsina@imp.uran.ru);  
c)  <https://orcid.org/0000-0003-2642-2589>  [jml@imp.uran.ru](mailto:jml@imp.uran.ru)

\*Ответственный автор. Электронная почта: [monocrist@imp.uran.ru](mailto:monocrist@imp.uran.ru)  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Российская Федерация

В статье рассмотрены вопросы уплотнения и формирования структуры соединения  $MgB_2$ , полученного в условиях всестороннего обжатия в камере «Тороид» (квазигидростатическое прессование), благодаря которому изделие имеет почти одинаковую плотность по всему объему. Установлено, что наиболее плотную мелкодисперсную керамику с размером зерна  $\sim 100$  нм можно получить квазигидростатическим прессованием ( $P = 4\text{--}5$  ГПа) при комнатной температуре синтезированного соединения  $MgB_2$  с последующим восстановительным отжигом. Сочетание деформационного воздействия с отжигом позволило получить керамику плотностью  $2,4 \text{ г/см}^3$  с критической плотностью тока  $6,7 \times 10^4 \text{ А/см}^2$  (при 30 К).

**Ключевые слова:** керамика  $MgB_2$ , квазигидростатическое прессование, камера «Тороид».

### 1. Введение

При получении соединения  $MgB_2$  внимание исследователей сосредоточено в основном на улучшении свойств материала и оптимизации процессов изготовления. Существуют разные методы, позволяющие получить поликристаллическую керамику сверхпроводника  $MgB_2$  без применения высокого давления. Однако ни один из них не является достаточно эффективным для получения массивного образца  $MgB_2$  с высокой плотностью. Многочисленные исследования показали, что несмотря на практические трудности использование высоких давлений и повышенных температур приводит к хорошим результатам при синтезе керамики  $MgB_2$  [1–4]. Несколько реже используется применение высоких давлений в качестве дополнительной обработки соединения, например, в [5] разработана методика получения керамики  $MgB_2$ , включающая две стадии одноосной деформации с последующим отжигом после каждой деформации. Отмечается, что такая обработка приводит к повышению химической однородности образца по Mg, B и O, а высокая плотность, определяющая качество сверхпроводника, предполагает, что таким образом может быть повышена и плотность критического тока этого соединения.

Процесс уплотнения порошковых прекурсоров также имеет очень важное значение для получения сверхпроводников с оптимальными структурно-чувствительными свойствами. Используются различные технологии, которым подвергаются порошковые прекурсоры для получения плотных компактных заготовок, например, холодное одноосное и изостатическое прессование, горячее изостатическое прессование. Конечная цель указанных технологий – получить в результате синтеза хорошо связанную мелкодисперсную структуру соединения  $MgB_2$ .

В настоящей работе разными структурными методами была исследована синтезированная керамика  $MgB_2$ , подвергнутая деформации при комнатной температуре и с нагревом под квазигидростатическим давлением в камере «Тороид», рассмотрено влияние последующего высокотемпературного (950 °С) и низкотемпературного (750 °С) отжига на структуру и фазовый состав, а также влияние предварительного обжата компактированной таблетки из смеси порошков магния и бора квазигидростатическим давлением в камере «Тороид» на последующий синтез соединения  $MgB_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Исходная керамика соединения  $MgB_2$  для образцов №1–3 приготовлена из чешуек магния размером 50–200 мкм, чистотой 99,98 % и порошка металлического бора (1–10 мкм), полученного плавкой аморфного бора чистотой 96,93 %. Смесь  $Mg:B = 1:2$  прессовали в таблетки диаметром 20 мм, высотой 4 мм, синтез  $MgB_2$  проводили при 1000 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона при давлении 1 МПа. Далее образцы были подвергнуты деформации в камере «Тороид» по схеме, отраженной в таблице.

Схема обработки образцов

| № | Исходный материал        | Давление в камере «Тороид», ГПа | Температура/время в камере «Тороид» | Восстановительный отжиг                     |
|---|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | Синтезированная таблетка | 4                               | Комнатная                           | 950 °С, 30 мин в атмосфере Ar при P = 1 МПа |
| 2 | —                        | 5                               | Комнатная                           | 750 °С, 1 ч в атмосфере Ar при P = 1 МПа    |
| 3 | —                        | 2                               | 600 °С, 1 ч                         | —   |

Образец № 4. Спрессованную таблетку из смеси чешуек магния и порошка бора в соотношении  $Mg:B = 1:2$  подвергли квазигидростатическому обжатию в камере «Тороид» под давлением  $p = 5$  ГПа при комнатной температуре, последующий синтез проводили при 600 °С, 6 ч в атмосфере Ar + H при давлении 0,6 атм.

Структуру керамики исследовали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $CrK\alpha$ , методами СЭМ на приборе Quanta-200 с приставкой EDAX для микроанализа и ПЭМ на приборе JEM-200СХ. Рентгеновский фазовый анализ проводили с помощью программы PowderCell 2.3. Намагниченность измерялась вибрационным магнитометром VSM-7407, критическая плотность тока определялась из кривой намагниченности по формуле Бина. Плотность керамики оценивалась методом гидростатического взвешивания.

## 3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, матричной фазой синтезированной исходной керамики для образцов № 1–3 является фаза  $MgB_2$  (~80 %) и остаточный непрореагировавший магний (рис. 1 а). В матричной фазе соединения выявлены существенные неоднородности структуры, связанные с типичным для этого соединения расслоением в областях разной плотности, вследствие сложной кинетики синтеза, проходящего в несколько этапов (рис. 2). Вместе с тем отмечается неравномерное распределение кислорода. По данным микроанализа, в плотных областях среднее соотношение элементов  $Mg:B:O = 33:62:5$  (рис. 2, область 1), а в рыхлых областях  $Mg:B:O = 22:62:16$  (рис. 2, область 2). Присутствие избыточ-

ного магния в исходной синтезированной керамике оказало благоприятное влияние на пластичность соединения при последующей деформации, формируя пластичный композит  $MgB_2 + Mg$ . После деформации в камере «Тороид» при  $P = 4-5$  ГПа при комнатной температуре образуется плотная без трещин и рыхлых областей керамика со средним соотношением элементов  $Mg:B:O = 30:60:10$ , которое отражает хорошее соответствие стехиометрическому соотношению исходной смеси порошков магния и бора (рис. 3). В работе [6] подтверждено, что большая деформация, особенно в условиях одноосного холодного прессования, приводит к драматическому снижению критической плотности тока, так как сопровождается макро- и микрорастрескиванием керамики. Также высказано предположение, что деформация вызывает разрушение плотных областей, приводит к разориентировке образующихся фрагментов и нарушению связи между кристаллитами.

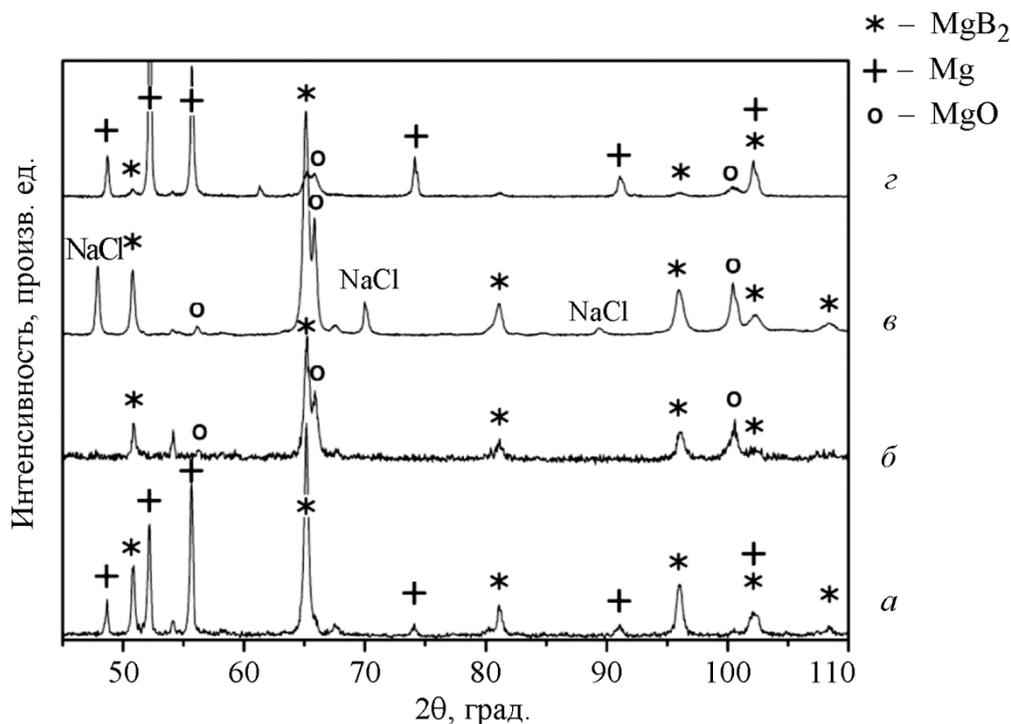


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики  $MgB_2$ : *a* – исходная керамика; *б* – образец № 1 (после обжига и последующего отжига); *в* – образец № 2 (после обжига и последующего отжига); *з* – образец № 4

Для того чтобы устранить внесенные деформацией напряжения и восстановить хорошую межзеренную связь, мы провели последеформационный отжиг керамики при повышенной ( $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) и более низкой ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах. Время и температура восстановительного отжига являются важными факторами, которые влияют на кинетику рекристаллизационного роста зерна и, соответственно, на плотность керамики. Анализ наших многочисленных экспериментальных результатов позволяет заключить, что использование длительного отжига при высоких температурах сильно уменьшает плотность керамики  $MgB_2$ , приводя к повторному расслоению на плотные и рыхлые фракции. При высокой температуре отжига испарение остаточного магния приводит к снижению плотности даже при небольшом времени отжига (рис. 4 *a*). Низкая температура и короткое время отжига ограничивают рост зерна  $MgB_2$ , а также не дают возможности образоваться несплошностям вследствие потери магния, что способствует получению керамики высокой плотности (рис. 4 *б, в*).

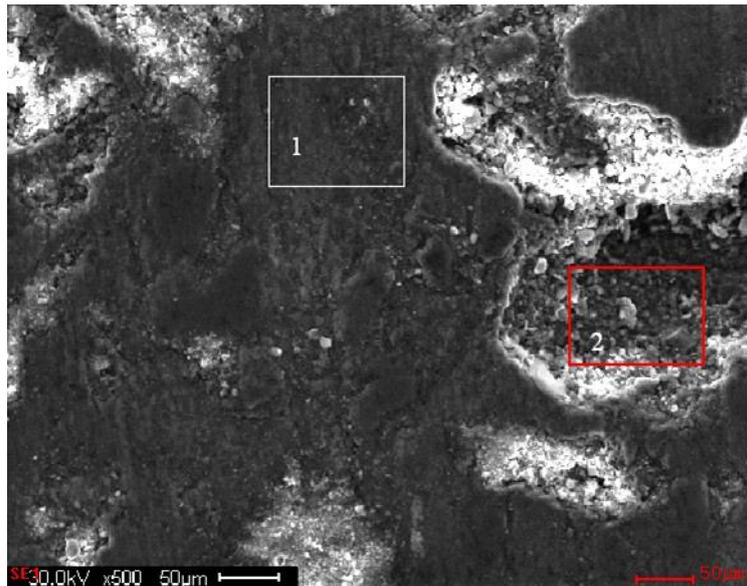


Рис. 2. Типичная структура синтезированной керамики  $MgB_2$

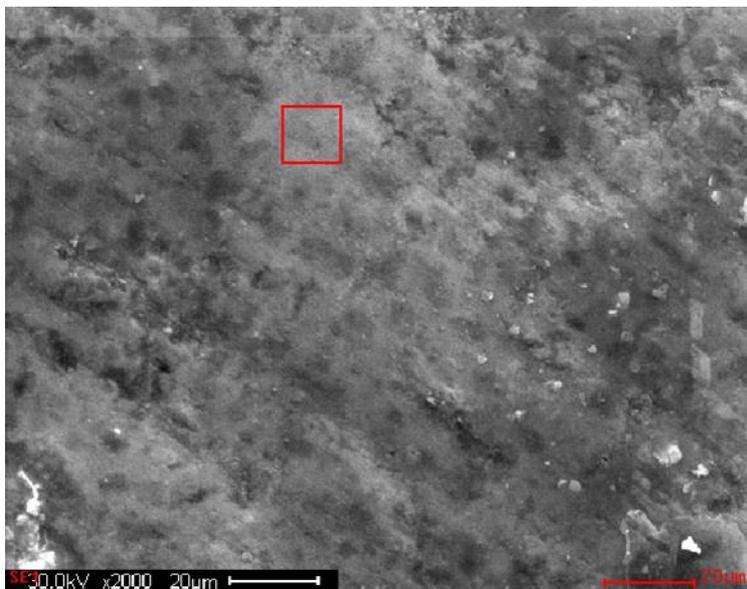
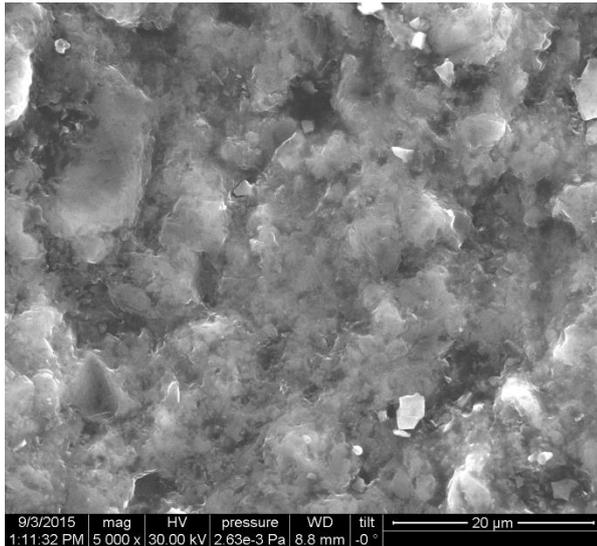
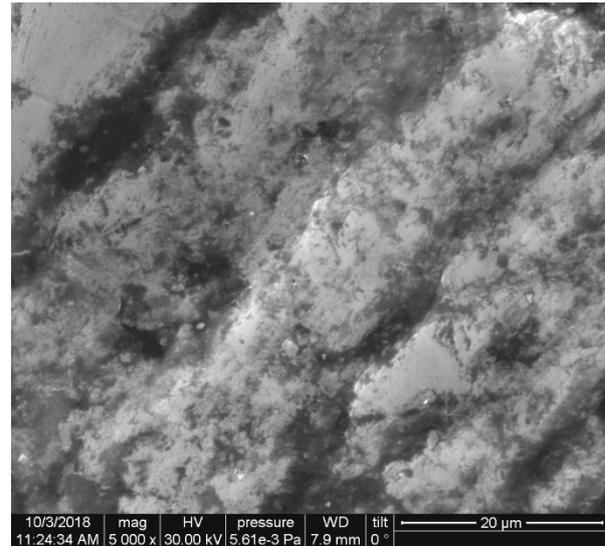


Рис. 3. Структура керамики после обжата в камере «Тороид» при давлении 4 ГПа и комнатной температуре

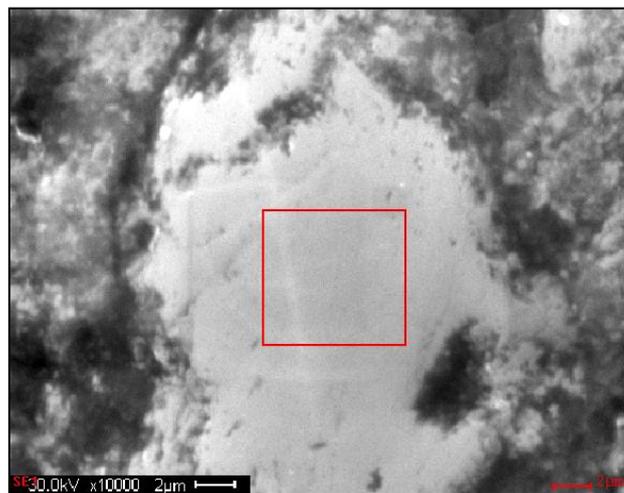
Согласно рентгенографическим данным, фазовый состав образцов после обжата в камере «Тороид» и восстановительного отжига представлен основной фазой  $MgB_2$  (рис. 1 б, в). Кроме этого, присутствует фаза  $MgO$  (~18 % для образца № 1 и ~16 % для образца № 2), образовавшаяся во время последеформационного отжига при взаимодействии избыточного магния с кислородом. В керамике, отожженной при более высокой температуре 950 °С (образец № 1), отмечается также небольшое количество высших боридов, по-видимому,  $MgB_4$  и  $Mg_2B_{25}$ . Данные микроанализа подтверждают результаты, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа. Средний химический состав образца № 1 показал несколько большее содержание бора относительно стехиометрического, что объясняется присутствием высших боридов ( $Mg:B:O = 28:63:9$ ), а состав самых плотных областей образца № 2 (рис. 4 в) наиболее близок к стехиометрическому ( $Mg:B:O = 33:64:3$ ). Содержание фазы  $MgO$  в образцах и содержание кислорода, полученное из результатов микроанализа, также сопоставимы.



*a*



*б*



*в*

Рис. 4. Структура керамики  $MgB_2$  после обжата в камере «Тороид»: *a* – при давлении 4 ГПа и комнатной температуре и последующего отжига при 950 °С; *б, в* – при давлении 5 ГПа и комнатной температуре и последующего отжига при 750 °С

Изготовление керамики  $MgB_2$  с высокой плотностью и мелкозернистой микроструктурой довольно сложный технологический процесс. Если в процессе спекания исходных порошков материал и достигает высокой плотности, все равно нельзя ожидать, что получится мелкозернистая структура. Таким образом, без дополнительной обработки, спекание не может обеспечить конечную структуру соединения  $MgB_2$  с размером зерна меньшим, чем размер агломератов исходного порошка магния и бора. На рис. 5 *a* показано изображение в ПЭМ микроструктуры соединения  $MgB_2$ , подвергнутого квазигидростатическому прессованию при комнатной температуре и последующему короткому восстановительному отжигу при температуре 950 °С. Наблюдается однородная структура с хорошо связанными зернами размером ~100 нм. На электронограмме (рис. 5 *б*) присутствуют сплошные кольца и точечные рефлексы фаз  $MgB_2$  и  $MgO$ . Наиболее сильные рефлексы фазы  $MgB_2$  совпадают с рефлексами фазы  $MgO$ , что затрудняет разделение этих фаз на микрофотографиях. Мелкодисперсные включения  $MgO$  в матричной фазе  $MgB_2$  могут образоваться как из наноразмерных включений типа  $Mg(B, O)_2$  [7], так и

в процессе реакции окисления избыточного магния [8–10]. Отметим, что на некоторых электронограммах присутствует выраженное направление, соответствующее  $d = 2,43 \text{ \AA} (111)_{\text{MgO}}$ , указывающее на наличие отдельных более крупных кристаллов MgO, чем те, что образуются при замещении бора кислородом. Это означает, что в процессе окисления избыточного магния образуются и наноразмерные включения MgO и достаточно крупные, по-видимому, в зависимости от размера исходных частиц магния. Наличие включений MgO с размером  $\sim 5\text{--}10 \text{ мкм}$  подтверждается данными EBSD-анализа образца № 2, представленными на рис. 6.

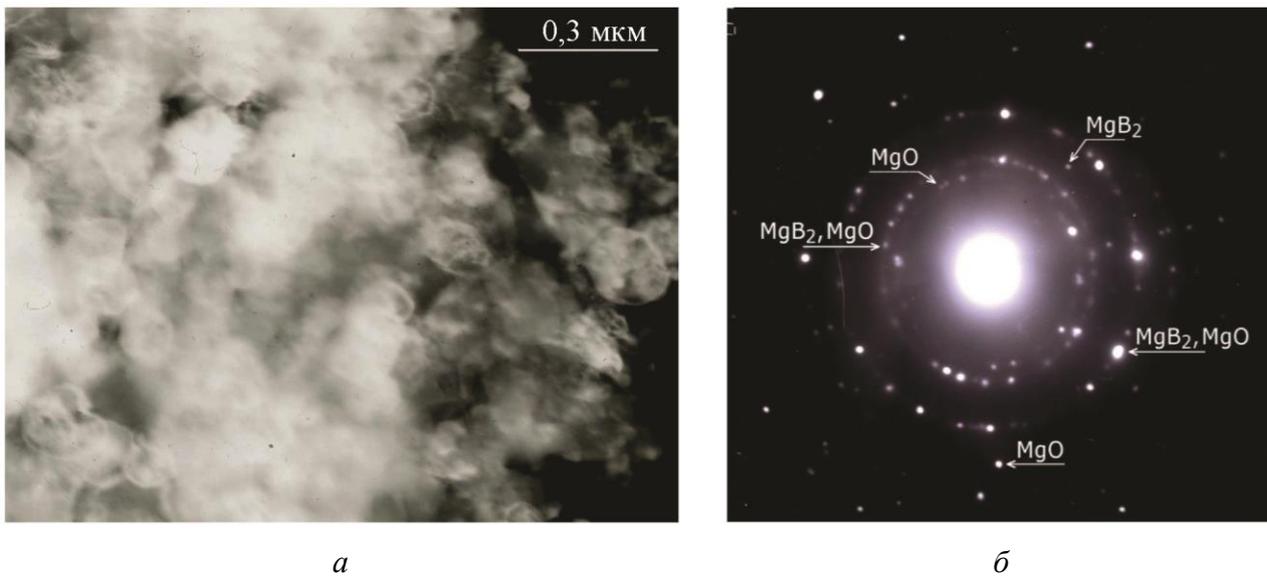


Рис. 5. Структура керамики MgB<sub>2</sub> после обжигания в камере «Тороид» при давлении 4 ГПа и комнатной температуре и последующего отжига при 950 °С

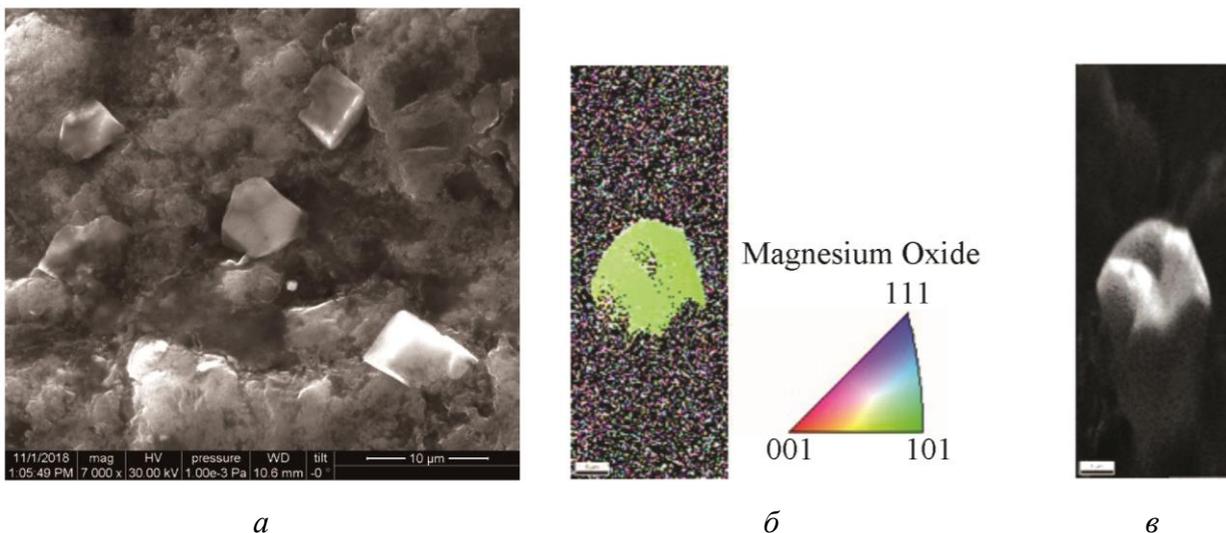
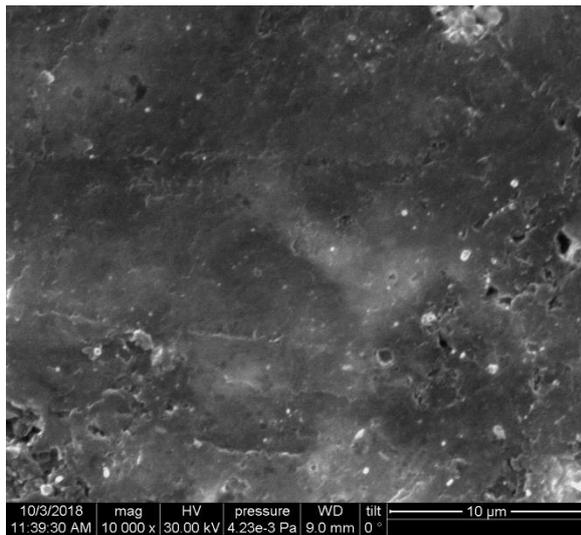
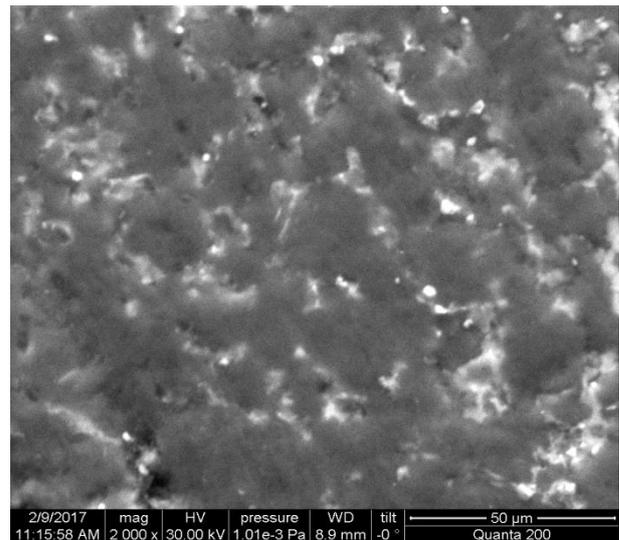


Рис. 6. Структура образца № 2: *a* – крупные включения фазы MgO; *б* – EBSD-карта; *в* – восстановленное изображение (imagequalitymap), построенное из обратной полюсной фигуры

Таким образом, структура соединения  $MgB_2$ , подвергнутого всестороннему обжатию в камере «Тороид» при комнатной температуре и последующему отжигу при относительно низкой температуре ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч), характеризуется протяженными очень плотными областями (СЭМ), состоящими из наноразмерных зерен, имеющими хороший контакт друг с другом (ПЭМ). Непрореагировавший во время синтеза соединения  $MgB_2$  остаточный магний способствует повышению пластичности при деформации, предотвращает макро- и микрорастрескивание и образует как мелкодисперсные, так и довольно крупные выделения фазы  $MgO$  при окислении. В результате проведенной обработки плотность керамики увеличилась с  $1,5\text{ г/см}^3$  до  $2,4\text{ г/см}^3$ , что близко к теоретической ( $2,6\text{ г/см}^3$ ), а критическая плотность тока увеличилась с  $2,3 \times 10^4\text{ А/см}^2$  до  $6,7 \times 10^4\text{ А/см}^2$  (при 30 К).



*a*



*б*

Рис. 7. Структура керамики  $MgB_2$  после обжата в камере «Тороид» при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 2 ГПа

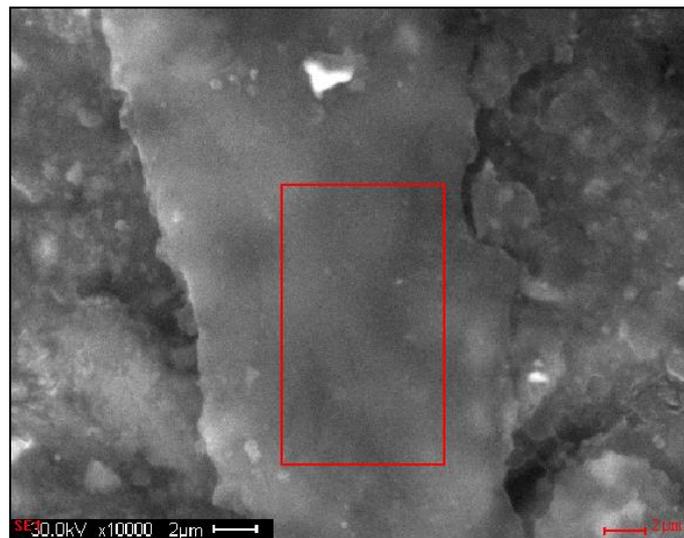


Рис. 8. Структура керамики соединения  $MgB_2$  (образец № 4) синтезированного из порошка скомпактированного в камере «Тороид»

Дополнительное спекание в условиях квазигидростатического прессования является еще одним из возможных способов повышения плотности керамики  $MgB_2$ . На рис. 7 а, б представлена структура соединения  $MgB_2$ , подвергнутого деформации в камере «Тороид» под давлением  $p = 2$  ГПа при температуре  $600$  °С в течение 1 ч (образец № 3). Несмотря на то, что при большом увеличении наблюдается плотная, почти без пор и рыхлых областей керамика, при меньшем увеличении видно, что поваренная соль, являющаяся средой, передающей давление в камере «Тороид», при нагреве под давлением проникла в керамику и заполнила все промежутки между плотными областями. Плотность полученной керамики составила  $1,7$  г/см<sup>3</sup>.

Предварительное компактирование исходных порошков в камере «Тороид» и невысокая температура синтеза ( $600$  °С) позволили получить в образце № 4 очень плотные, но локальные области, размер которых  $\sim 10 \times 20$  мкм. По результатам микроанализа в этих областях присутствует избыток Mg относительно стехиометрического состава и соотношение элементов в них составляет Mg:В:О = 39:52:9 (рис. 8, прямоугольником выделена область, с которой получены результаты микроанализа). Согласно рентгенографическим данным (рис. 1 з), содержание фазы  $MgB_2$  в этом образце составляет всего 13 %, фазы MgO – 7 %, а непрореагировавшего Mg – 80 %. Такое небольшое содержание фазы  $MgB_2$  объясняется невысокой температурой синтеза ( $600$  °С), при которой, с одной стороны, предотвращается выход магния из соединения и возникновение пор и рыхлых областей, а с другой стороны, фаза  $MgB_2$  образуется всего лишь в микроскопическом масштабе, несмотря на довольно длительное время спекания (6 ч). Кроме того, плотность полученной керамики очень невысокая  $\sim 1,4$  г/см<sup>3</sup>.

#### 4. Выводы

Использование камеры «Тороид» на разных этапах получения керамики соединения  $MgB_2$  показало, что наиболее плотную мелкодисперсную керамику с размером зерна  $\sim 100$  нм можно получить квазигидростатическим прессованием ( $P = 4-5$  ГПа) при комнатной температуре синтезированного соединения  $MgB_2$ , с последующим восстановительным отжигом. В результате этой обработки плотность керамики увеличилась с  $1,5$  г/см<sup>3</sup> до  $2,4$  г/см<sup>3</sup>, а критическая плотность тока – с  $2,3 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup> до  $6,7 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup> (при 30 К).

#### Благодарность

*Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.*

*Авторы выражают благодарность А.В. Пашееву за проведение деформации образцов.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Давление» (№ з.р. АААА-А18-118020190104-3) при поддержке проектом УрО РАН № 18-10-2-24.*

#### Литература

1. Superconducting properties of  $MgB_2$  bulk materials prepared by high-pressure sintering / Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78, no. 19. – P. 2914–2916. – DOI: 10.1063/1.1371239.
2. Effect of sintering temperature under high pressure on the superconductivity of  $MgB_2$  / C. U. Jung, M. S. Park, W. N. Kang, M. S. Kim, K.H. Kim, S.Y. Lee, S.I. Lee // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78, no. 26. – P. 4157. – DOI: 10.1063/1.1382632.
3. EELS studies of  $MgB_2$  superconductor obtained under high pressure / R. C. Yu, S. C. Li, Y. Q. Wang, X. Kong, J. L. Zhu, F. Y. Li, Z. X. Liu, X. F. Duan, Z. Zhang, C. Q. Jin // Physica C. – 2001. – Vol. 363, no. 3. – P. 184–188.

4. High Critical Current Density of MgB<sub>2</sub> Bulk Superconductor High-pressure Synthesized Directly from the Elements / S. Q. Jin, S. C. Li, J. L. Zhu, F. Y. Li, Z. Y. Liu, R. S. Yu // *J. of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17, no. 3. – P. 525–527.
5. Mechanisms of Cold Deformation under High Pressure of Superconductive MgB<sub>2</sub> Ceramics / E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina, S. V. Sudareva, Yu. V. Blinova, M. V. Degtyarev, Yu. N. Akshentsev. // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – Vol. 119, no. 8. – P. 802–809. – DOI: 10.1134/S0031918X18080070.
6. Influence of high-pressure deformation and annealing on the structure and properties of a bulk MgB<sub>2</sub> superconductor / M. V. Degtyarev, V. P. Pilyugin, Y. N. Akshentsev, E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina, Y. V. Blinova, S. V. Sudareva, E. P. Romanov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2016. – Vol. 117, no. 8. – P. 772–782. – DOI: 10.1134/S0031918X16080032.
7. Mg(B; O) precipitation in MgB<sub>2</sub> / X. Z. Liao, A. Serquis, Y. T. Zhu, J. Y. Huang, L. Civale, D. E. Peterson, F. M. Mueller, H. F. Xu // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 6208–6215.
8. Electron probe microanalysis of Mg–B compounds: stoichiometry and heterogeneity of superconductors / T. Wenzel, K. G. Nickel, J. Glaser, H. J. Meyer, D. Eyidi, O. Eibl // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2003. – Vol. 198. – P. 374–386. – DOI 10.1002/pssa.200306625.
9. Superconducting properties, microstructure and chemical composition of MgB<sub>2</sub> sheathed materials / D. Eyidi, O. Eibl, T. Wenzel, K. G. Nickel, S. I. Schlachter, W. Goldacker // *Supercond. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 16. – P. 778–788.
10. Structure of magnesium diboride after cold deformation and low-temperature recovery anneal / E. I. Kuznetsova, T. P. Krinitsina, M. V. Degtyarev, Yu. V. Blinova // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – Vol. 119, no. 12. – In print.