

Бескислородные керамические материалы

Лекция

бескислородные соединения

два структурных

класса

металлоподобные свойства

«фазы внедрения»: типичная металлическая решетка – кубическая (гранцентрированная или объемо-центрированная) или гексагональная, атомы неметалла находятся в пустотах между металлическими атомами.

карбиды

MeC

нитриды

MeN

бориды

MeB_n

слоистые и цепочечные структуры (имеют такие же некоторые нитриды и SiC)

Отличительная особенность неоксидных соединений - значительно большая по сравнению с оксидами доля ковалентности и прочность химических связей.

силициды

$MeSi$

обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью или диэлектрическими свойствами, химической стойкостью

конструкционная керамика – детали двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей, режущих инструментов, керамических подшипников. Керамику с электрической проводимостью используют для изготовления нагревательных элементов

Термообработка бескислородных соединений

Диффузионные процессы в кристаллах неоксидных соединений по сравнению с оксидами происходят очень медленно, благодаря высокой доле ковалентности и прочности химической связи.

Это исключает возможность спекания таких соединений, как SiC , Si_3N_4 , AlN по твердофазному механизму

Соединения с меньшей долей ковалентности химической связи, такие как TiC , NbC , ZrB_2 и ряд других, можно спекать и по твердофазному механизму

используют реакционное спекание или специальные добавки, которые образуют жидкую фазу и обеспечивают жидкофазное спекание

недостаток неоксидных соединений: их способность к окислению кислородом воздуха

Для предохранения от окисления на поверхности изделий часто специально создают защитное оксидное покрытие

Структура карбидов

Общая формула

MeC

Структурные типы

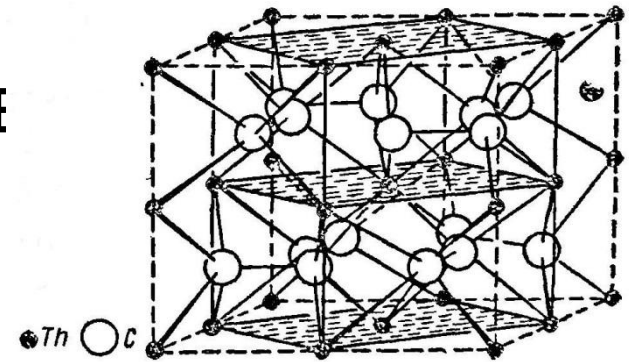
карбидов:

с изолированными атомами
углерода

с изолированными парами атомов
углерода

с цепями из атомов
углерода

с сетками из атомов



ThC_2

2

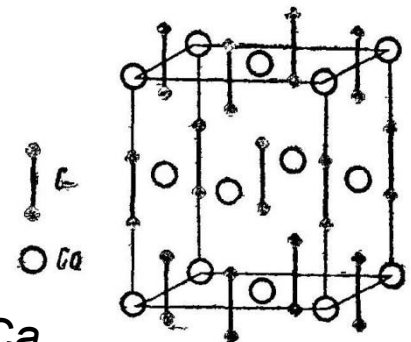
Карбиды щелочных металлов характеризуются графитоподобными решетками,

карбиды щелочноземельных металлов: склонность к образованию сложных анионов из атомов углерода уменьшается, для них характерны карбидные фазы MeC_2 со структурами из изолированных пар атомов углерода

Карбиды CaC_2 , SrC_2 и BaC_2 кристаллизуются в тетрагональной

ячейке типа CaC

Карбид MgC_2 кристаллизуется в тетрагональной ячейке типа ThC_2



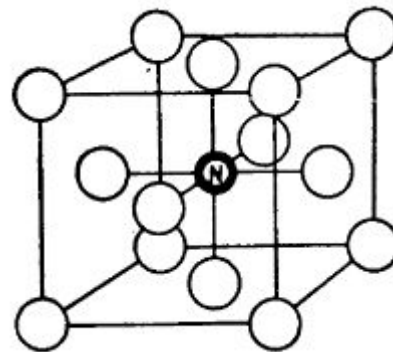
Ca

C

Структура карбидов

Лантаноиды и близкие к ним по положению в периодической системе элементов скандий и иттрий образуют карбидные фазы, соответствующие составам:

Me_3C кубическая структура типа Fe_4N



MeC г.ц.к решетка типа $NaCl$

Me_2C_3 о.ц.к. структура типа Pu_2C_3

Карбиды переходных металлов образуют в основном фазы внедрения или близкие к ним фазы с изолированными атомами углерода и со структурными цепями из атомов углерода

MeC_2 Дикарбиды образуют иттрий и все лантаноиды. Они кристаллизуются в о.ц. тетрагональной структуре типа CaC_2

правило Хэгга:
 R_C/R_{Me} не более
0.59

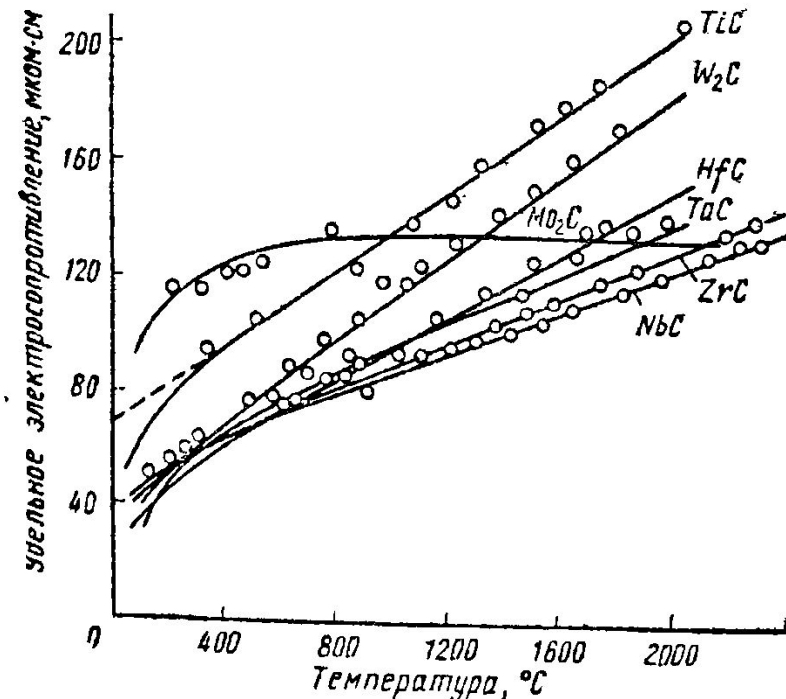
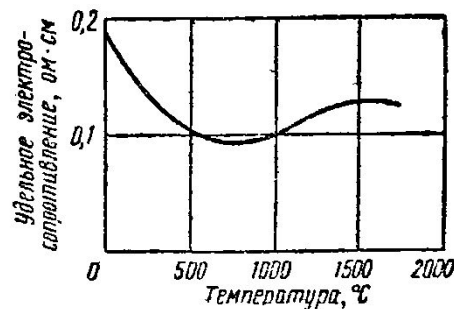
Свойства карбидов

Карбиды щелочных металлов малоустойчивы и разлагаются при температурах порядка 800 °С

Карбиды металлов IV, V и VI группы периодической системы Менделеева отличаются высокой температурой плавления или разложения. Температуры кипения карбидов : например, 2537 °С для Be_2C и 6000 °С для WC при атмосферном давлении.

Величины коэффициентов термического расширения карбидов переходных металлов близки к их значениям для самих металлов и уменьшаются с ростом порядкового номера элемента в группе.

карбиды переходных металлов обладают металлической проводимостью, карбиды неметаллов обладают полупроводниковыми свойствами



Химическая стойкость карбидов

две группы:

Разлагаемые
водой
карбиды I и II групп периодической
системы, карбиды алюминия,
редкоземельных металлов
и актиноидов

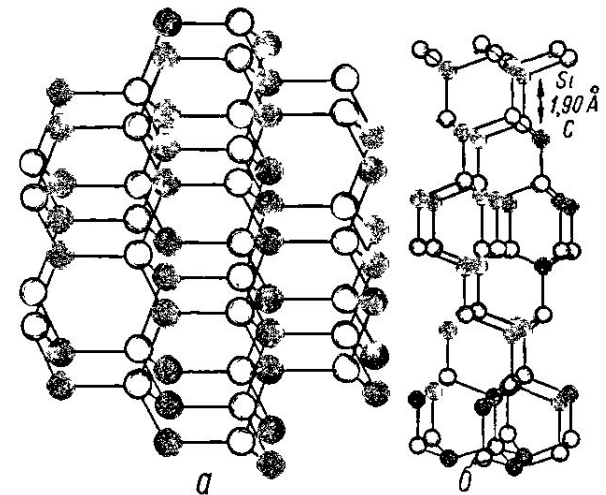
неразлагаемы
е
карбиды кремния,
бора
и переходных
устойчивы к воздействию минеральных
металлов
кислот, их смесей и растворов щелочей

Карбид	Продукт разложения
Карбиды щелочных и щелочноземельных металлов	ацетилен
Be_2C, Al_4C_3	метан
MgC_2	метилацетилен
Карбиды редкоземельных металлов Me_3C_{1-x}	Метан и H_2
Карбиды редкоземельных металлов Me_2C_2 и MeC_2	Ацетилен и H_2

Карбид кремния

α -SiC – это высокотемпературная модификация с многослойной цепочечной структурой, образует большое число структурных типов, имеющих гексагональную и ромбоэдрическую решетки β -SiC имеет кубическую структуру типа сфалерита и при температуре выше 2100°C переходит в α -форму

При температуре 2050 °С в вакууме α -SiC частично разлагается с выделением графита, а при 2150 °С полностью разлагается. При температуре выше 2700 °С карбид кремния возгоняется



Плотность истинная, г/см ³	3.21
Твердость по шкале Мооса	9.2 – 9.5
Микротвердость, МПа	300 – 400
Предел прочности, МПа при сжатии перпендикулярно оси при изгибе	2250 155
Теплопроводность при 200–1400 °С, Вт/(м·К)	16 – 20
Коэффициент линейного расширения при 20–1000°C	$5.2 \cdot 10^{-6}$

Методы получения карбида кремния

Метод
Ачессона

идет в две стадии: восстановление кремнезема углем до металлического кремния и взаимодействие паров кремния с углем или с окисью углерода

кварцевый песок, содержащий не менее 98.5% SiO_2 и минимальное количество примесей в виде Al_2O_3 , CaO , MgO и Fe_2O_3

Углеродсодержащее сырье – малозольный кокс, антрацит и нефтяной кокс. В шихту добавляют древесные опилки (для увеличения газопроницаемости) и хлористый натрий (рафинирование хлорированием примесей)

электрические печи

сопротивления пропускают ток через угольные электроды и сердечник. Сердечник набирают из кусков кокса.

Температура 2500–2600 °С, продолжительность процесса около 40 часов

два вида карбида
кремния

– зеленый и черный

Способы получения монокристаллов SiC

- 1) кристаллизация из жидкого карбида кремния (требует создания установки, в которой можно достигнуть температуры 2000° С при давлении до сотен тысяч атмосфер);
- 2) кристаллизация из растворов;
- 3) сублимация;
- 4) термическое разложение;
- 5) термическое восстановление

Метод Лели: испарение поликристаллического карбида кремния при температуре 2500–2650 °С и последующая конденсация паров на случайных зародышах

Недостаток метода Лели - большое количество зародышей - избыток мелких кристаллов и образование друз

сэндвич-

метод

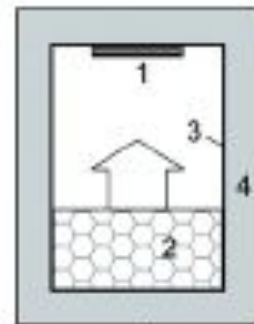
или метод малых промежутков источником и затравкой служат кристаллы полупроводникового материала

Использование

метод физического транспорта паров Physical Vapour Transport – PVT

конденсация пересыщенного пара, возникающего при сублимации синтезированного SiC на монокристаллическую затравку

- 1 – затравка,
- 2 поликристаллический карбид кремния,
- 3 – графитовый тигель,
- 4 – теплоизоляция



Применение карбида кремния

материал для производства электронагревательных сопротивлений (термисторы)

Изготовление керамических варисторов, т. е. материалов, изменяющих свое сопротивление под влиянием напряжения

для ограничения силы тока при возрастании напряжения: в системах, предназначенных для предохранения высоковольтных линий электропередач от атмосферных перенапряжений, для защиты от перенапряжения приборов и элементов схем, для искрогашения на контактах, в импульсной технике в цепях питания реле как умножители частот, для стабилизации токов и напряжений.

Малопористый SiC с относительной плотностью 0.91–0.98 применяют в качестве конструкционного материала

Карбид бора B_4C : свойства

ромбоэдрическая кристаллическая решетка

обладает высокой твердостью,
уступающей только алмазу

применяется для шлифования и полирования твердых
материалов; заточки и доводки режцовых пластин из твердых
сплавов; в качестве режущих элементов

обладает большим поперечным сечением захвата нейтронов
и используется в качестве материала регулирующих
стержней для ядерных реакторов

может применяться как контактирующий
с плазмой материал в современных
термоядерных установках

синтез из элементов осу
нагреванием смеси бор
температуре выше 1600
экономически малоэфф

Восстановление борног
наиболее распространен
метод

шихта из борной кислот

Борный ангидрид расплавляется и образуется губка хорошо
перемешанная с сажей

шихта расположена в трех зонах:

- 1) центральной – высокотемпературной, где температура выше 1850°C (в этой зоне завершается процесс восстановления борного ангидрида с образованием карбида);
- 2) промежуточной, заполненной смесью из недовосстановленного борного ангидрида, карбида бора и неизрасходованного угля;
- 3) наружной, заполненной в основном исходной шихтой

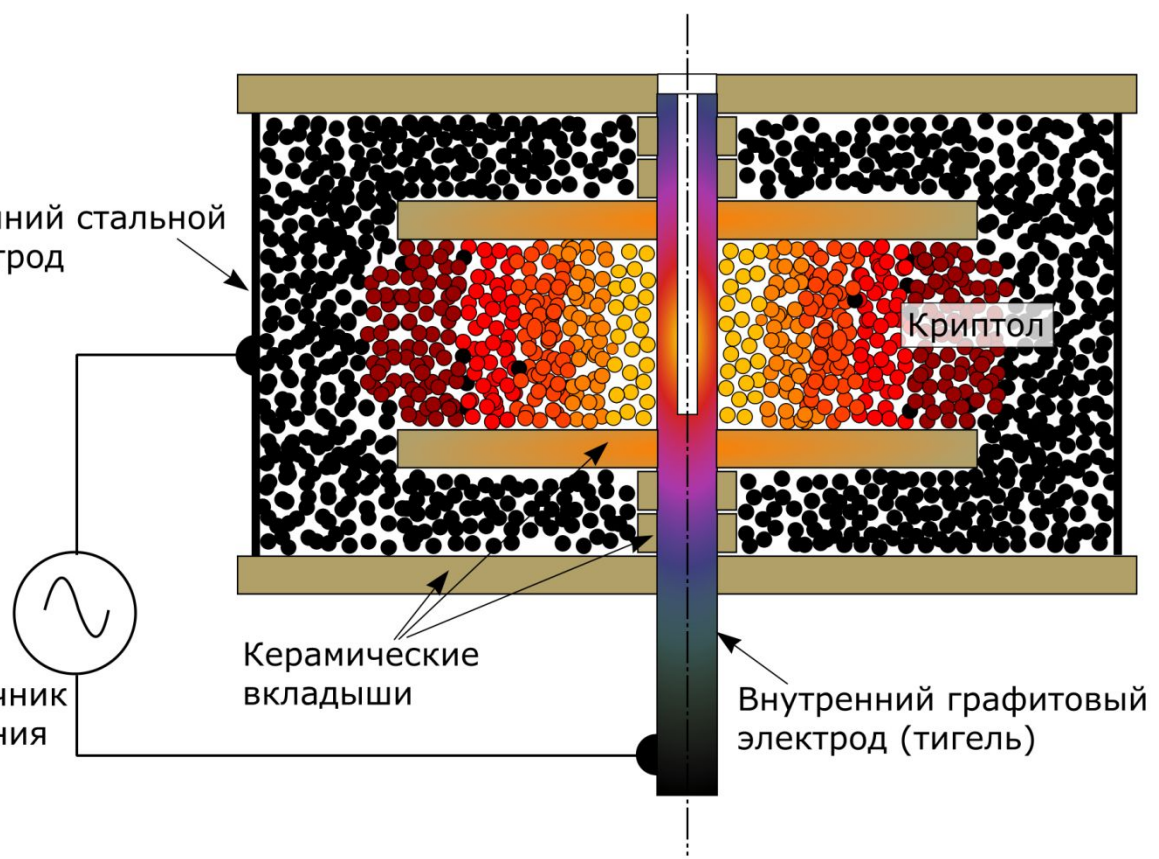
Внешний стальной
электрод

Источник
питания

Керамические
вкладыши

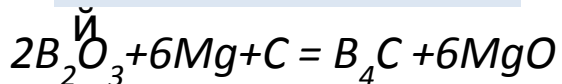
Внутренний графитовый
электрод (тигель)

Криптол



Методы получения B_4C

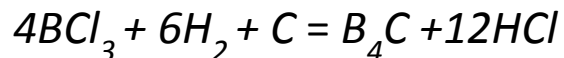
Магнито-термически



в среде водорода при температуре $1800^\circ C$

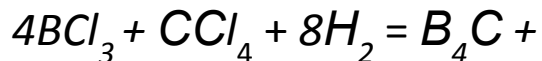
продукты реакции содержат окись магния, их промывают соляной кислотой и остаток прогревают в вакууме при температуре $1800^\circ C$ для удаления летучих примесей

Восстановление хлорида бора водородом в присутствии угля по реакции



нагревают при температуре $600^\circ C$ шихту из борного ангидрида и избытка сажи в токе хлора. При этом образуется смесь BCl_3 и CO . Эту смесь с водородом пропускают над накаливаемой вольфрамовой нитью, на которой осаждается слой карбида

Монокристаллы карбида бора получают осаждением из газовой фазы



$1550-1650^\circ C$, скорости подачи смеси BCl_3 и CCl_4 г/мин при избытке водорода в течение 4–5 ч

плотнospеченные

изделия
применяют

Активированное прессование: введение в состав оксидов, металлов и их сплавов и тугоплавких соединений

горячее прессование $1750 - 2100^\circ C$ и давлении 10–25 МПа

Нитриды



По типу химической

Ионные: нитриды щелочных и щелочноземельных металлов (а также элементов

подгрупп меди и цинка), атомы которых имеют внешние s -электроны. Малоустойчивые соединения. При обычной температуре не взаимодействуют с кислородом воздуха. При температурах плавления начинают разлагаться на элементы.

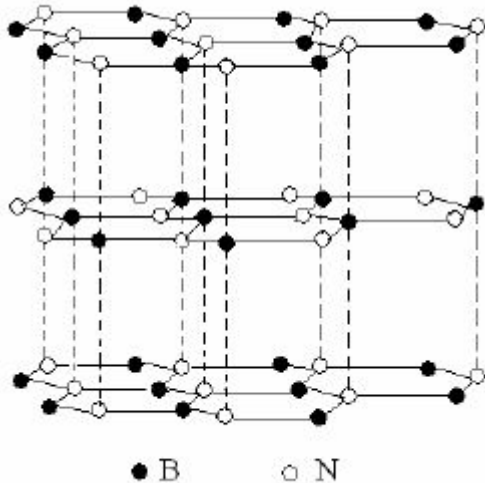
Ковалентные нитриды образуются при соединении с азотом металлов и неметаллов, атомы которых имеют внешние p -электроны (B, Al, Si, Ga, Ge)

обладают высокой стойкостью против окисления, против действия расплавленных металлов, горячих кислот, различных агрессивных газов начинают разлагаться на элементы при температурах 1000–1200 °C

Металлоподобные нитриды образуются переходными металлами, атомы которых имеют незавершенные электронные d - или f -оболочки. Эти нитриды являются структурами внедрения атомов азота в кристаллические решетки переходных металлов.

обладают высокой химической стойкостью, особенно против действия холодных и кипящих кислот, многих расплавленных металлов, а также против окисления на воздухе. Быстро разлагаются при сплавлении со щелочами и солями щелочных металлов.

Нитрид бора



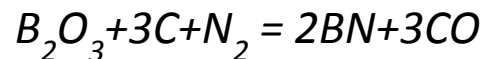
Структура гексагонального α -BN

три модификации нитрида бора:
 α -BN (гексагональный), структура аналогична слоистой структуре графита
 β -BN (кубический) и
 γ -BN (гексагональный плотноупакованный).

диэлектрик с шириной запрещенной зоны около 4 эВ
 α -BN плавится при 3000 °С (под давлением азота)!
Плотность 2.29 г/см³

Получение

α -BN:
восстановление борсодержащих соединений углеродом в присутствии азота

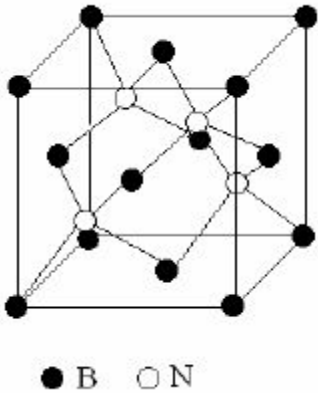


Можно получить азотированием оксида бора в среде аммиака

И в газовой фазе по реакции между треххлористым бором и аммиаком

применяются для нужд атомной энергетики, электротехники, производства полупроводников, диэлектриков

Нитрид бора



β -BN (боразон) кристаллизуется в структуре цинковой обманки ZnS (кубическая структура)

Плотность 3.45 г/см³, твердость 10. Является хорошим диэлектриком с шириной запрещенной зоны 10 эВ. Устойчив к окислению до 1900 – 2000 °С

Структура кубического нитрида бора
 β -BN

алмаз при температуре около 800 °С
начинает окисляться!

получают из гексагонального нитрида бора с добавками при высоком давлении (5 – 10 ГПа) и 1600 – 2000 °С

благодаря высокой твердости широко применяют как абразивный материал

Нитрид алюминия

Кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюрцита, кристаллы бесцветные

AlN не имеет модификаций

Плотность (рентгеновская) 3.27 г/см^3 .

При $1900 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ AlN разлагается.

Температура плавления (под давлением азота) 2400°C . Твердость от 5 до 9.

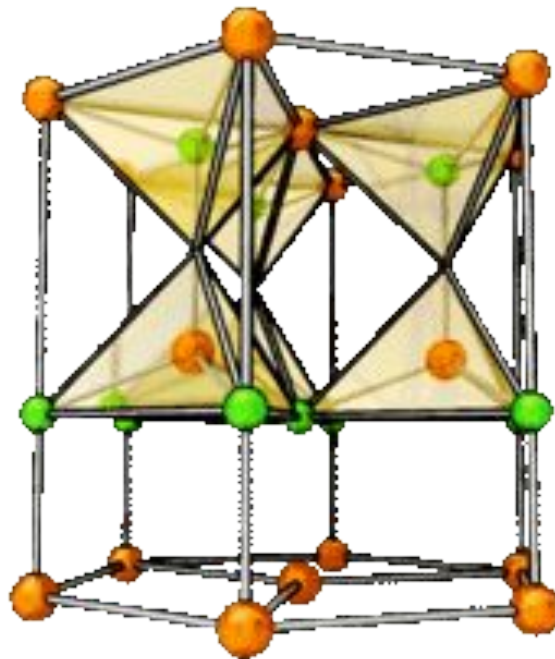
Является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $3.8 - 5 \text{ эВ}$.

не действуют расплавленный алюминий (до 2000°C), галлий (до 1300°C), борный ангидрид (до 1400°C).

AlN устойчив в смеси расплавленного криолита и алюминия в течение 65 часов при 1200°C .

AlN медленно растворяется в горячих минеральных кислотах.

Горячие концентрированные растворы щелочей растворяют AlN с выделением аммиака.



Свойства нитрида

АЛЮМИНИЯ

отличительная особенность - высокая теплопроводность и термостойкость

Высокоплотная керамика из нитрида алюминия может устойчиво применяться в инертной среде – до 1800 °С, в вакууме – до 1600 °С, на воздухе – до 1300 – 1400 °С.

Плотность (рентгеновская), г/см ³	3.27
твёрдость по шкале Мооса	9
Предел прочности при изгибе, кГ/см ² при температуре	
25°С	2700
1400°С	1270
Теплопроводность, Вт/(м ² ·с) 25°С	160–260
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ при 100–500 °С	4.5
Удельное объёмное сопротивление в Ом·см при температуре 20 °С	10 ¹³
при 1200° С	9·10 ³
Диэлектрическая постоянная при 20° С	8.5

Получение нитрида алюминия

прямое азотирование порошка алюминия азотом при умеренных температурах
(800 – 1200 °С)

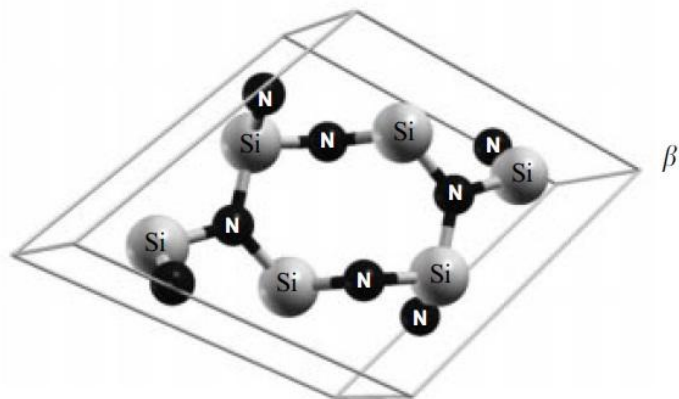
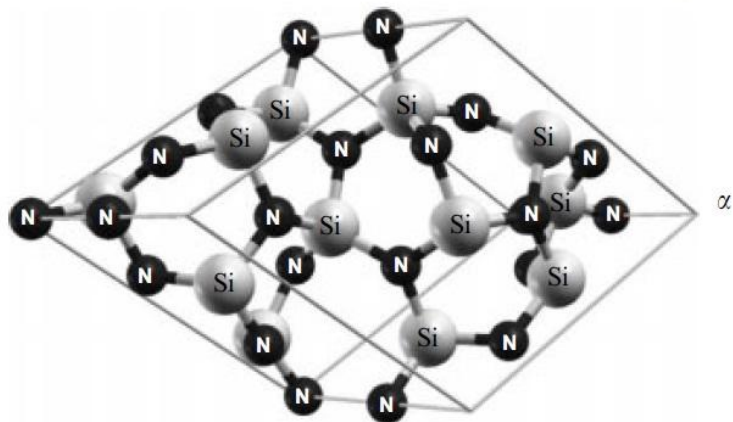
восстановление тонкодисперсного оксида алюминия и одновременное азотирование

Изделия из нитрида алюминия получают в основном тремя методами:

- а) спеканием отпрессованных заготовок при давлении 30 МПа в среде азота при температуре до 2000°С;
- б) реакционным спеканием сформированных изделий из смеси AlN и порошка алюминия в азоте или аммиаке, однако этот метод не позволяет изготавливать плотные изделия;
- в) горячим прессованием порошка AlN , подготовленного тем или иным способом. Этим методом можно получать керамику с относительной плотностью 99.5% при 1700°С, давлении прессования 20 МПа и времени выдержки 15 – 20 мин.

Нитрид кремния

две модификации Si_3N_4 – α и β . Обе кристаллизуются в гексагональной системе, построены из тетраэдров



Плотность (рентгеновская) 3.184 г/см³.

Температура разложения 1900°C.

Коэффициент линейного расширения 2.75 в интервале 20–1000°C.

Удельное сопротивление при 20°C составляет 10^{13} – 10^{14} Ом·см.

отличается исключительно высокой химической устойчивостью:

по отношению к кислотам, парам воды, большинству расплавленных металлов (Al, Pb, Zn, Sn и др.), к окислению в среде кислорода при умеренных температурах.

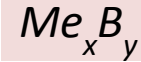
Получают α - Si_3N_4 прямым

восстановлением оксида кремния углем в среде азота в интервале 1250–1300°C

Изделия изготовляют при температуре около 1600°C

Плотные изделия получают горячим прессованием

Бориды



образуют сложные цепочечные слоистые и каркасные структуры

имеют весьма высокую температуру плавления или разложения: TiB_2 – 2980 °С, ZrB_2 – 3040, TaB_2 – 3000; HfB_2 – 3250°С

Обладают высокой твердостью и хорошей термической стойкостью

Большинство боридов устойчиво против действия минеральных кислот, но разлагается в расплавленных щелочах. Однако бориды очень чувствительны к окислению даже при умеренных температурах (800–1200°С).

используются при изготовлении электродов, режущего инструмента, износостойких деталей, в качестве наплавки для упрочнения изделий

Для увеличения сопротивления окислению боридов циркония и гафния в порошковые композиции вводят добавки, такие как карбид кремния, оксид и борид лантана, силициды циркония, молибдена, тантала и др

добавки наноразмерных порошков способствуют активации спекания керамики, понижению температуры спекания, улучшают механические свойства спеченного материала

Получение диборида циркония

Из порошков двуокиси циркония, борного ангидрида и сажи при температуре 2000°C и времени выдержки 60–240 минут в среде водорода или конвертированного газа

Борный ангидрид перед использованием необходимо размалывать в шаровой мельнице в течение 15 часов

Нагрев шихты из смеси двуокиси циркония и высокодисперсных карбида бора и углеродного материала при температуре 1600–1700°C в течение 25–30 минут.

примесь углерода, образующаяся в процессе предварительной обработки и синтеза порошка ZrB_2 , отрицательно влияет на процессы спекания

Плотные изделия на основе боридов получают горячим прессованием и

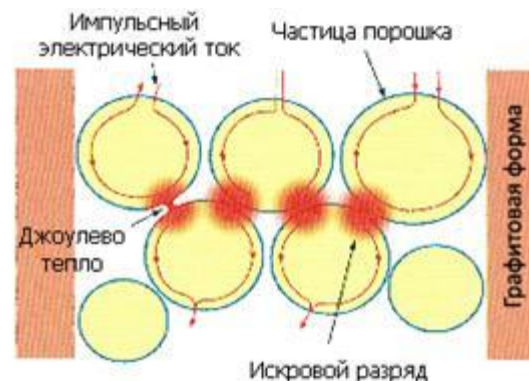
методом искрового плазменного спекания с применением спекающих

добавок (оксида алюминия и оксида иттрия). В искровом плазменном

спекании используется импульсный постоянный ток с высоким значением

силы тока для быстрого и равномерного распределения энергии искровой

плазмы между частицами.



Силициды

соединения кремния с металлами в основном IV – VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева образуют сложные цепочечные слоистые и каркасные структуры

Температуры плавления или разложения в °C: Ti_5Si_3 – 2120; $ZrSi$ – 2045; $TaSi_2$ – 2400; $HfSi$ – 2100; $MoSi_2$ – 2030

Изделия из силицидов можно получить прессованием и последующим спеканием, горячим литьем, а также литьем пластифицированных шликеров

Дисилициды хрома ($CrSi_2$) и железа ($FeSi_2$) являются узкозонными полупроводниками перспективными в создании фотодетекторов, чувствительных в инфракрасной области спектра. Силициды применяются для получения эмиттерных и базовых контактов в биполярных транзисторах

Обладают большой теплопроводностью и хорошей термостойкостью. Как правило, они стойки к окислению до 1500 – 1700 °C и к минеральным кислотам.

Дисилицид молибдена $MoSi_2$

$MoSi_2$ имеет слоистую структуру, состоящую из двух слоев атомов кремния и одного слоя атома молибдена

Нерастворим в минеральных кислотах, даже в плавиковой кислоте и царской водке, но растворим в смеси HF и HNO_3 с выделением паров азота. Водные растворы щелочей на него не действуют, но расплавы щелочей разлагают.

Изделия из $MoSi_2$ при нормальных и высоких температурах имеют высокую прочность, например при $1000^\circ C$ около 500 МПа, при $1200^\circ C$ – около 400 МПа

Коэффициент линейного расширения при $200 - 1500^\circ C$ равен $9.2 \cdot 10^{-6}$

$MoSi_2$ обладает электронной проводимостью дырочного типа

нагревательные элементы сопротивления до $1700^\circ C$

Методы получения порошков некоторых бескислородных соединений по Гузману

Соединение	Метод	Исходные вещества	Условия получения
Карбид кремния (SiC)	I	Кремний, сажа	Ступенчатый нагрев при 1150–1200 °С и 1250–1350 °С смеси расчетного состава
	II	Кварцевый песок, нефтяной кокс	Нагрев в электрической печи с добавкой в шихту древесных опилок и поваренной соли по методу Ачессона
Карбиды циркония, гафния, ниобия, тантала (ZrC, HfC, NbC, Ta ₂ C)	I	Порошки металлов, сажа	Нагрев при 1600–1900 °С брикетов из смеси расчетного состава
	II	Оксиды металлов, сажа	Нагрев при 1700–1950 °С и циклическом виброперемешивании или в среде H ₂ , вакууме
	III	Хлориды металлов, метан, водород	Нагрев парогазовой смеси до 350–400 °С в графитовой трубке или синтез при 1250–1450 °С

Нитрид алюминия (AlN)	I	Порошок алюминия, азот или аммиак	Нагрев в токе азота или аммиака при 1000–1300 °С
	II	Оксид алюминия, сажа, азот	Нагрев смеси расчетного состава в токе азота при 1500–1800 °С
Нитрид бора (BN)	I	Бор, азот	Нагрев порошка аморфного бора в токе азота при 2000 °С
	II	Борный ангидрид (кислота), сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1500–1700 °С
	III	Хлорид бора и аммиак или боразин и азот	Нагрев при 1000–1500 °С
Нитрид кремния	I	Порошок кремния, азот или аммиак	Азотирование кремния по двухступенчатому режиму: при 1300–1350 °С и 1450–1550 °С
	II	Кварцевый песок, сажа, азот	Нагрев шихты расчетного состава при 1250–1300 °С в токе азота
	III	Хлорид кремния, азот, водород (или аммиак)	Нагрев при 1000–1560 °С
Дисилицид молибдена (MoSi ₂)	I	Молибден, кремний (избыток 5%)	Нагрев расчетной смеси при 1350–1400 °С

Синтез и свойства сиалонов

Сиалон был получен при изучении системы $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2$

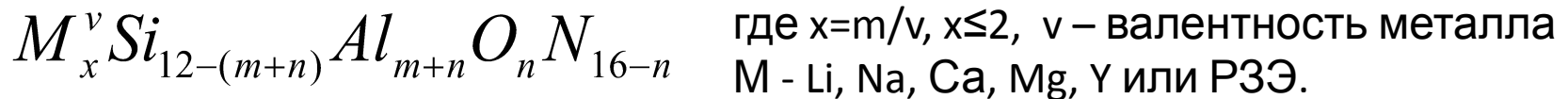
В основе структуры сиалона лежит Si_3N_4 , в котором Si^{4+} замещен на Al^{3+} , а N^{3-} на O^{2-}

физические и механические свойства близки к Si_3N_4 , а химические свойства – к оксиду алюминия

В системе выделяют несколько видов сиалонов:

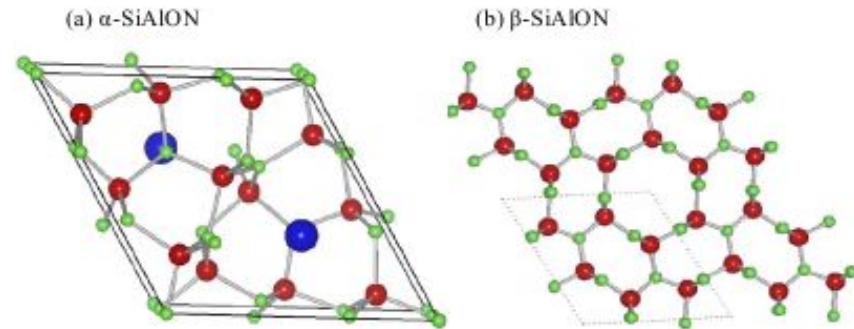
гексагональный β -сиалон, аналогичный $\beta-Si_3N_4$, имеющий состав $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$, где $0 < x < 4.2$; x означает количество связей Si-N, замещенных связями Al-O.

Гексагональный α -SiAlON аналогичный $\alpha-Si_3N_4$ образует фазы



Различают до 10 типов сиалонов, обладающих разной кристаллической структурой (существуют сиалоны со структурой нитрида кремния, оксинитрида кремния, нитрида алюминия и муллита).

Наиболее широко используют β -сиалоны



Получение сиалоновых материалов

- реакционное спекание,
- карботермическое азотирование алюмосиликатов,
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС),
- металлотермический способ,
- синтез в атмосфере аммиака или паров кремнийорганических соединений

Порошок α -сиалона получают из экзотермической смеси:

30–70 мас.% горючей составляющей порошка кремния и/или алюминия и 30–70 мас.% негорючей составляющей, в качестве которой используют, по меньшей мере, одно вещество из ряда: *Na*, *Li*, *Mg*, *Ca*, оксид *Y* или *Nd*.

Локальное воспламенение и термообработку осуществляют в режиме горения при температуре 1860 – 2500 °С и давлении 4–500 МПа.

Получение однофазного β -сиалона достигается спеканием в две стадии смеси порошков нитрида кремния, нитрида алюминия и оксида алюминия в среде азота при 1750 – 1850 °С на первой стадии, а затем при 1100 – 1200 °С и давлении 3.0–5.0 ГПа на второй стадии.

Свойства сиалона

керамика на основе β -сиалона

плотность 3–3.1 г/см³;
твёрдость по Виккерсу 13–15 ГПа;
модуль Юнга 200–280 ГПа;
ТКЛР в интервале 20 – 1200°С $(2.4–3.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
имеют более низкую теплопроводность,
чем керамика на основе Si_3N_4

используют в двигателестроении,
производстве режущих инструментов,
подшипников, насадок на горелки

высокотемпературная печная фурнитура, чехлы для термопар,
горелочные камни, в качестве связки для карбида кремния и т.д.,
в качестве зубных сверел, металлорежущего инструмента и пар трения.

Керамика на основе α -сиалона

плотность 3.2 г/см³
при 20 и 1200°С
прочность при изгибе
700 и 500 МПа соответственно

SiCALON

Из *SiC*, оксикарбида алюминия Al_2O_3 и AlN , имеющих гексагональную вюрцитовую структуру, получен твердый раствор, названный *SiCALON*

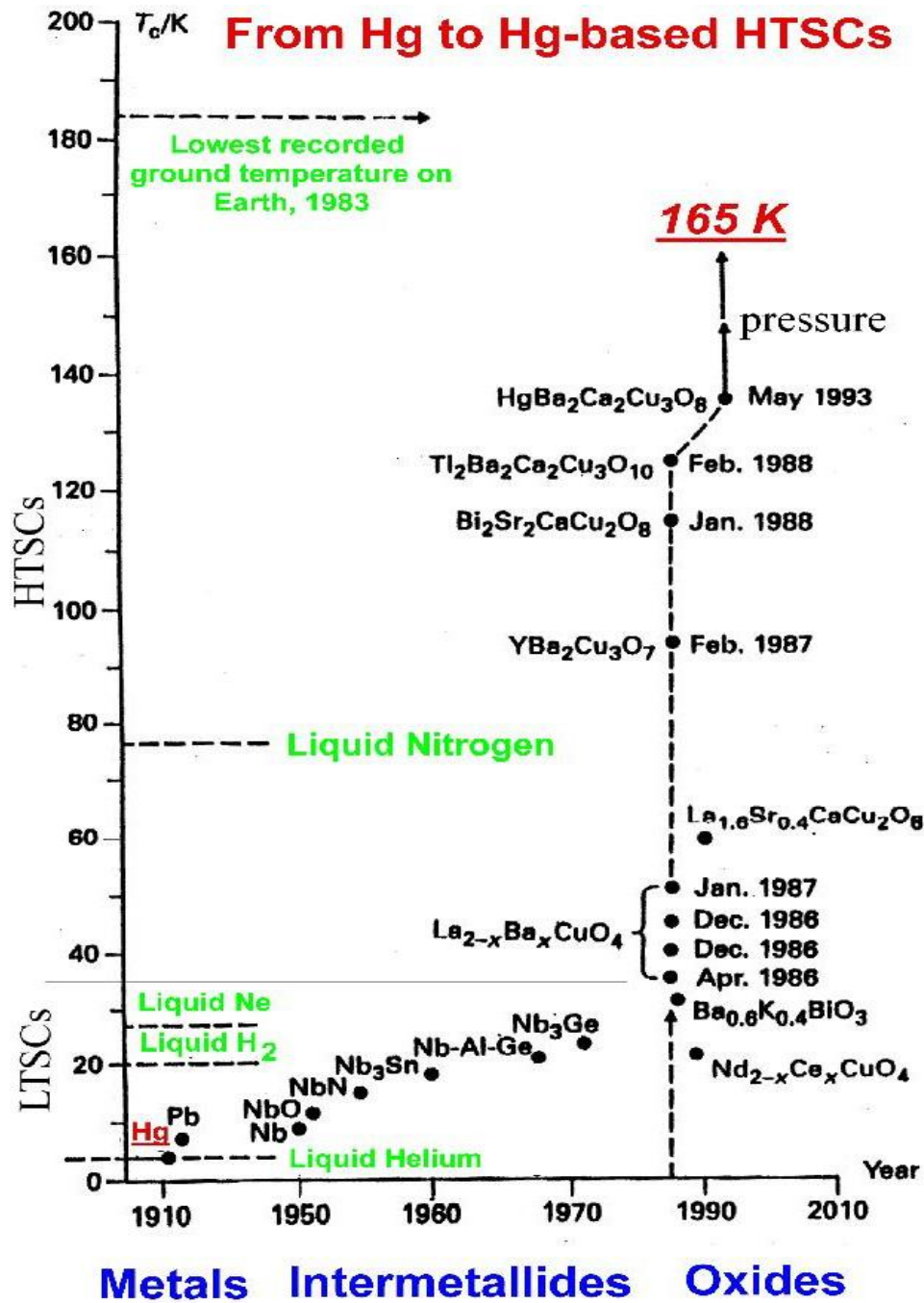
Керамика, полученная в среде азота без применения горячего прессования при температурах, не превышающих 2100°C , обладает прочностью при изгибе 300 МПа. После горячего прессования при $1800 - 2000^\circ\text{C}$, 35 МПа прочность при изгибе составляет 600 МПа, твердость 25 ГПа.

Керамика с небольшими добавками алюминия, бора и углерода сохраняет высокие прочностные свойства до 1600°C .

Керамика на основе *SiCALON* перспективна для использования в машиностроении

From Hg to Hg-based HTSCs

температурная цая керамика



1986 и 1987 г

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $T_c \approx 90$ K при $\delta = 0$

1996 г

$La_{2-x}M_xCuO_4$
с $M = Sr, Ba, Ca,$
 $0.1 < x < 0.3$

T_c составляет около 40 K
«азотный барьер» пройден
в плоскостях CuO_2 формируется
сверхпроводящий конденсат

2001 MgB_2

промежуточное положение между
низко и высокотемпературными
сверхпроводниками

2008 г $ReFeAsO$

Другие ВТСП

наиболее хорошо изучены $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ с $T_c \approx 80$ К,

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с $T_c \approx 110$ К,

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с $T_c \approx 125$ К,

$\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $T_c \approx 90$ К при $\delta = 0$

(Re – редкоземельный элемент, кроме Ce).

Рекордная на сегодняшний день критическая температура составляет около 160 К в системе *Hg-Ba-Ca-Cu-O* (правда, при очень сильном давлении).

Электрическая проводимость подавляющего большинства ВТСП

носит дырочный характер (проводимость p-типа),

Исключение ВТСП n-типа $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4-x$ с $T_c \approx 20$ К при $x = 0.15$.

Критическая температура большинства ВТСП очень чувствительна к отклонению их химического состава от «идеального» (стехиометрического).

Критическая температура ВТСП очень быстро падает при частичном замещении атомов меди в слоях CuO_2 на атомы никеля, цинка, кобальта, железа

Величина T_c быстро падает с ростом дозы облучения

Наиболее перспективными с целью получения ВТСП оказались системы:

La-Ba-Cu-O , Bi-Ca-Sr-Cu-O , Tl-Ca-Sr-Cu-O , Y-Ba-Cu-O .

Разные механизмы сверхпроводимости

три типа металлооксидов, для которых предполагаются различные механизмы сверхпроводимости:

оксиды $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ (T_c 30K) и $BaPb_{0.6}Bi_{0.25}O_3$ (T_c 12K), а также родственные им, со структурой перовскита и очень низкой плотностью свободных носителей заряда

Второй тип включает $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (T_c 37 K), $Bi_2Sr_2CuO_6$ (T_c 22 K) и $Tl_2Ba_2CuO_6$ (T_c 80 K). Это слоистые оксиды, структуры которых содержат удаленные друг от друга плоскости CuO_2 , проявляют квазидвумерную сверхпроводимость. Ее обычно связывают с особыми электронными (и магнитными) свойствами "изолированной" плоскости CuO_2

К третьему типу можно отнести оксиды $YBa_2Cu_3O_7$, $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$, $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ ($n=2,3$) с T_c выше 80 K, в которых соседствуют две или более плоскости CuO_2 , разделенные не содержащими кислород прослойками из ионов Y^{+3} или Ca^{+2} .

Синтез

осуществляют в твердой фазе спеканием брикетированной смеси оксидов иттрия и меди с карбонатом бария при температуре 920 – 950 °С и повышенном давлении кислорода с последующим дроблением и измельчением спека.

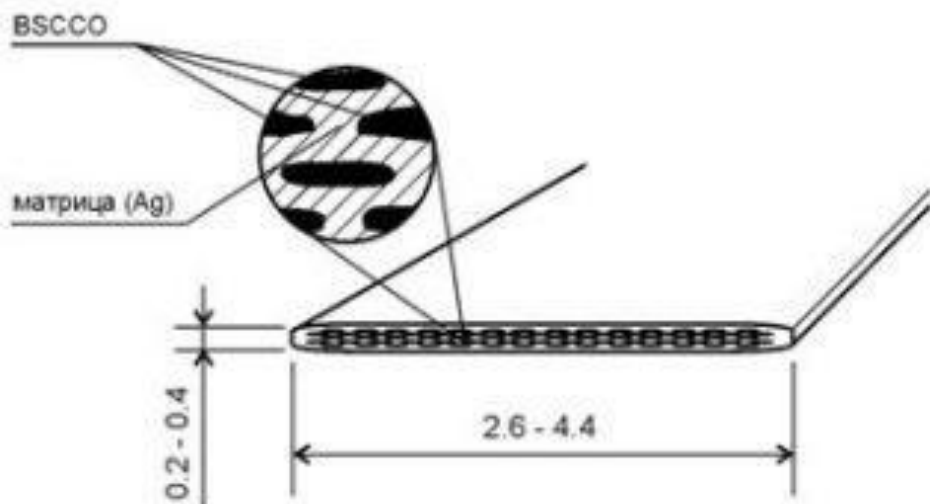
После получения соединения проводят отжиг в потоке кислорода для насыщения им кристаллов

ВТСП 1 и 2 поколения

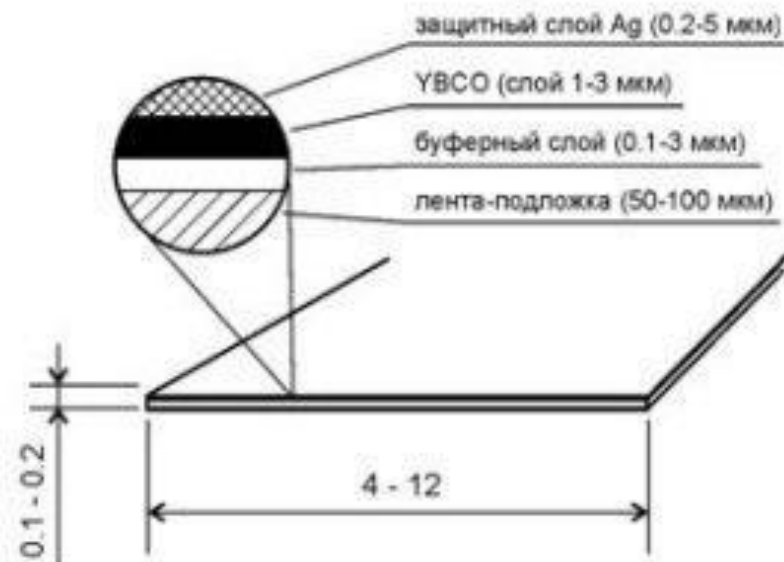
Основой для технологии ВТСП-лент после 20 лет поиска стали лишь два соединения:

$(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (сокращенно *BSCCO* или 2223, T_c 105–120К)
и $YBa_2Cu_3O_7$ (*YBCO* или 123, T_c = 90–92К).

ВТСП провод 1-го поколения



ВТСП провод 2-го поколения



ВТСП-ленты в серебряной оболочке на основе сверхпроводника *BSCCO* получили название лент первого поколения

Для создания лент 2-го поколения обычно применяют ленты-подложки (из сплавов на основе никеля), а ВТСП-жила - тонкое покрытие на поверхности ленты.

Ожидаемые практические применения

постоянные магниты с "вмороженным" магнитным потоком, поезда на магнитной подушке (проект MAGLEV), механические (ротационные) аккумуляторы энергии на основе левитирующих маховиков (flying wheels), подшипники, вращающиеся без силы трения, эффективные, экономичные моторы и сверхмощные генераторы, трансформаторы, магнитные сепараторы руды, сверхпроводящие реле, быстродействующие ограничители предельно допустимого тока, мощные бездиссипативные тоководы, активно применяющиеся в последнее время в медицине томографы, мощные магнитные системы для термоядерного синтеза, ускорителей элементарных частиц (Токамак нового поколения), магнитогидродинамические генераторы.

Наиболее реальным практическим применением крупных монокристаллов могут стать подложечные материалы в технологии тонких пленок и микроэлектронике.