

# ***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



Структурные типы

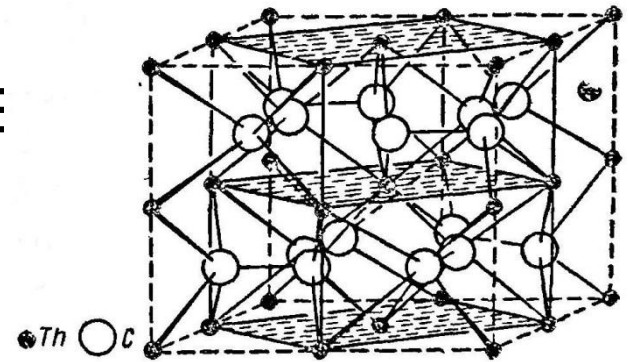
карбидов:

с изолированными атомами  
углерода

с изолированными парами атомов  
углерода

с цепями из атомов  
углерода

с сетками из атомов



ThC

2

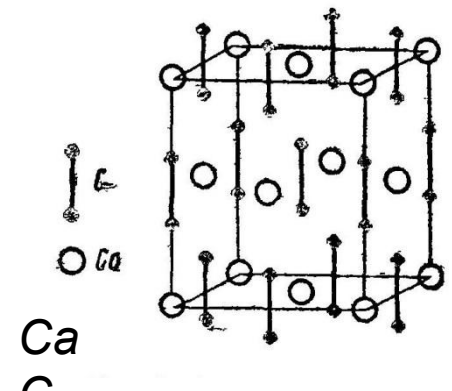
Карбиды щелочных металлов характеризуются графитоподобными решетками,

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  $CaC$

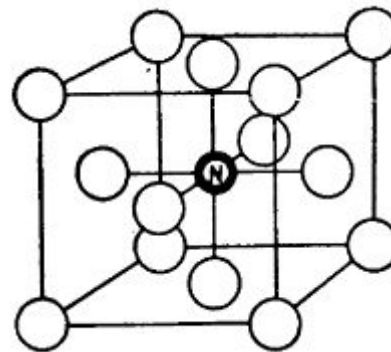
Карбид  $MgC_2$  кристаллизуется в тетрагональной ячейке типа  $ThC_2$



# 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

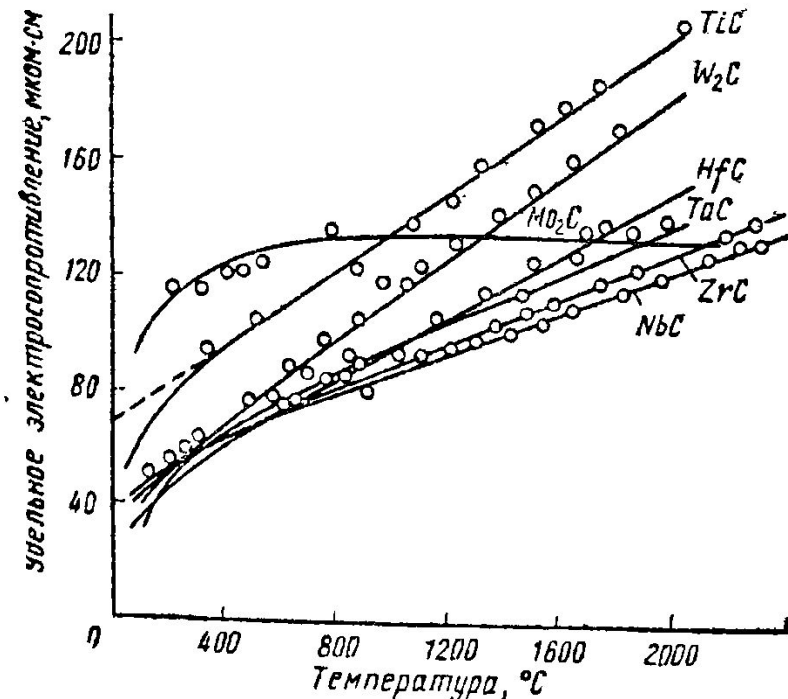
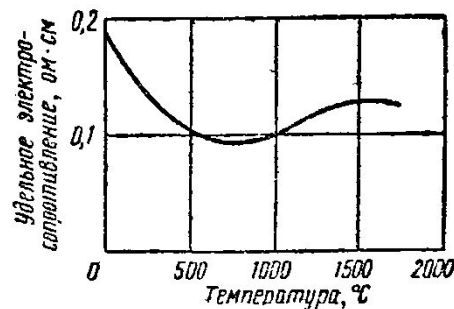
# Свойства карбидов

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

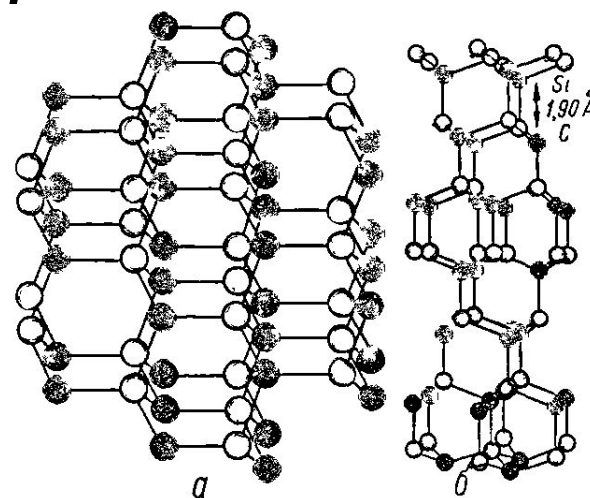
Карбид	Продукт разложения
Карбиды щелочных и щелочноземельных металлов	ацетилен
$Be_2C, Al_4C_3$	метан
$MgC_2$	метилацетилен
Карбиды редкоземельных металлов $Me_3C_{1-x}$	Метан и $H_2$
Карбиды редкоземельных металлов $Me_2C_2$ и $MeC_2$	Ацетилен и $H_2$

# Карбид кремния

$\alpha$ -SiC – это высокотемпературная модификация с многослойной цепочечной структурой, образует большое число структурных типов, имеющих гексагональную и ромбоэдрическую решетки

$\beta$ -SiC имеет кубическую структуру типа сфалерита и при температуре выше 2100°C переходит в  $\alpha$ -форму

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



$\beta$ -SiC

$\alpha$ -SiC

○ – атомы Si, ● – атомы C

Плотность истинная, г/см <sup>3</sup>	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

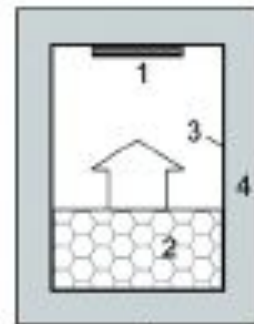
или метод малых промежутков источником и затравкой служат кристаллы полупроводникового материала

## 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 резцовых 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:

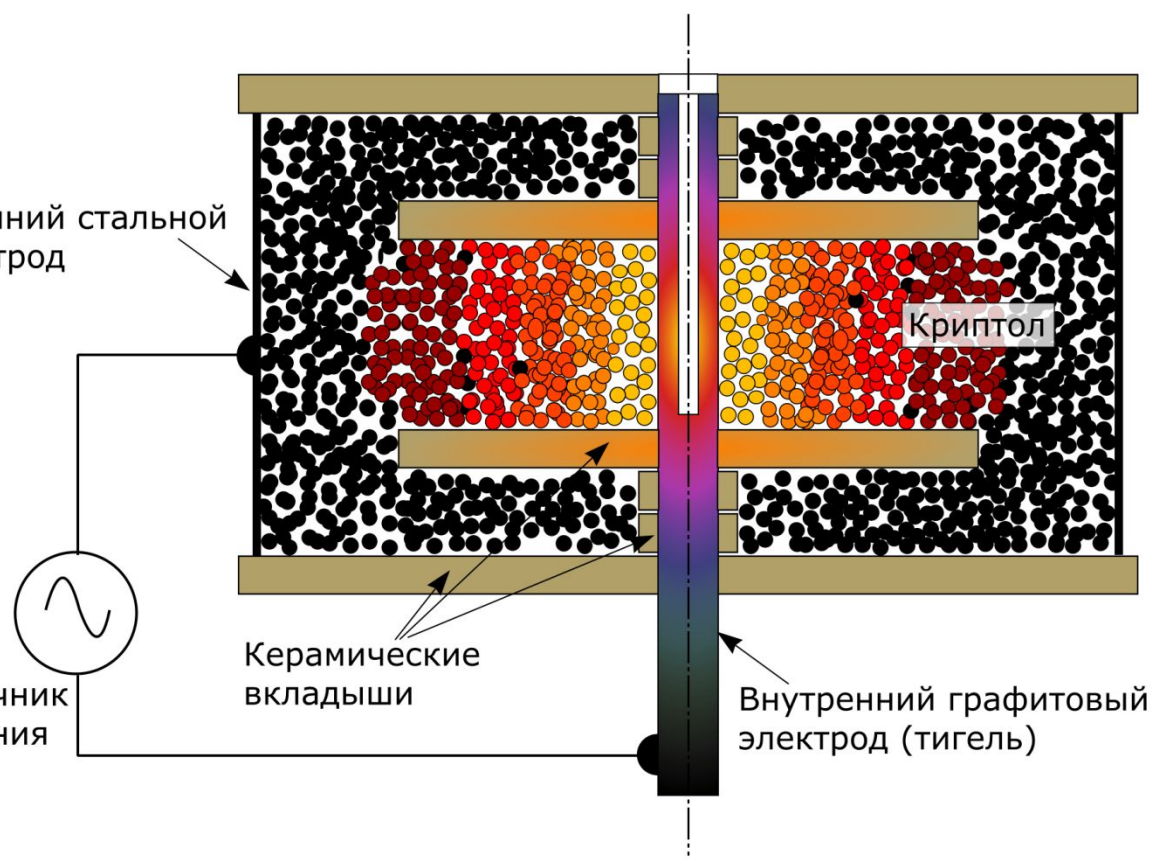
- 1) центральной – высокотемпературной, где температура выше  $1850^{\circ}\text{C}$  (в этой зоне завершается процесс восстановления борного ангидрида с образованием карбида);
- 2) промежуточной, заполненной смесью из недовосстановленного борного ангидрида, карбида бора и неизрасходованного угля;
-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

Внешний стальной  
электрод

Источник  
питания

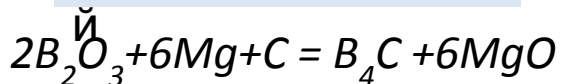
Керамические  
вкладыши

Криптол  
Внутренний графитовый  
электрод (тигель)



# Методы получения $B_4C$

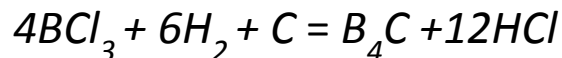
Магнито-термически



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

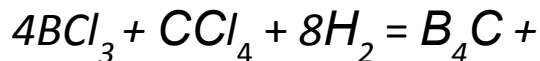
продукты реакции содержат окись магния, их промывают соляной кислотой и остаток прогревают в вакууме при температуре  $1800^\circ C$  для удаления летучих примесей

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



$16HCl$   
 $1550-1650^\circ C$ , 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.

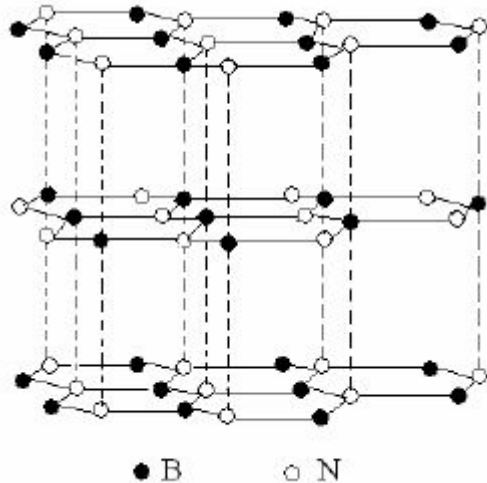
Ковалентные нитриды образуются при соединении с азотом металлов и неметаллов, атомы которых имеют внешние  $p$ -электроны (B, Al, Si, Ga, Ge)

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



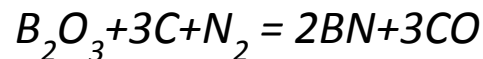
Структура гексагонального  $\alpha$ -BN

три модификации нитрида бора:  
 $\alpha$ -BN (гексагональный), структура аналогична слоистой структуре графита  
 $\beta$ -BN (кубический) и  
 $\gamma$ -BN (гексагональный плотноупакованный).

диэлектрик с шириной запрещенной зоны около 4 эВ  
 $\alpha$ -BN плавится при 3000 °С (под давлением азота)!  
Плотность 2.29 г/см<sup>3</sup>

## Получение

$\alpha$ -BN:  
восстановление борсодержащих соединений углеродом в присутствии азота



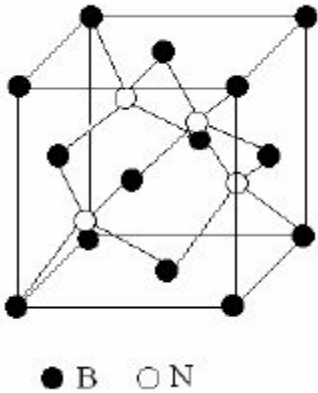
Можно получить азотированием оксида бора в среде аммиака

И в газовой фазе по реакции между треххлористым бором и аммиаком

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



# Нитрид бора



$\beta$ -BN (боразон) кристаллизуется в структуре цинковой обманки ZnS (кубическая структура)

Плотность 3.45 г/см<sup>3</sup>, твердость 10. Является хорошим диэлектриком с шириной запрещенной зоны 10 эВ. Устойчив к окислению до 1900 – 2000 °С

Структура кубического нитрида бора  
 $\beta$ -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)  $3.27 \text{ г/см}^3$ .

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

Температура плавления (под давлением азота)  $2400^\circ\text{C}$ . Твердость от 5 до 9.

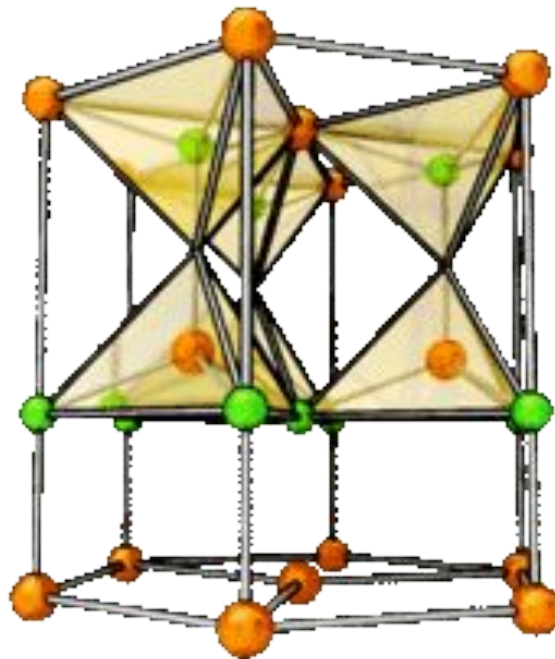
Является диэлектриком с шириной запрещенной зоны  $3.8 - 5 \text{ эВ}$ .

не действуют расплавленный алюминий (до  $2000^\circ\text{C}$ ), галлий (до  $1300^\circ\text{C}$ ), борный ангидрид (до  $1400^\circ\text{C}$ ).

$AlN$  устойчив в смеси расплавленного криолита и алюминия в течение 65 часов при  $1200^\circ\text{C}$ .

$AlN$  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 <sup>3</sup>	3.27
твёрдость по шкале Мооса	9
Предел прочности при изгибе, кГ/см <sup>2</sup> при температуре	
25°С	2700
1400°С	1270
Теплопроводность, Вт/(м <sup>2</sup> ·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 <sup>13</sup>
при 1200° С	9·10 <sup>3</sup>
Диэлектрическая постоянная при 20° С	8.5

# Получение нитрида алюминия

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

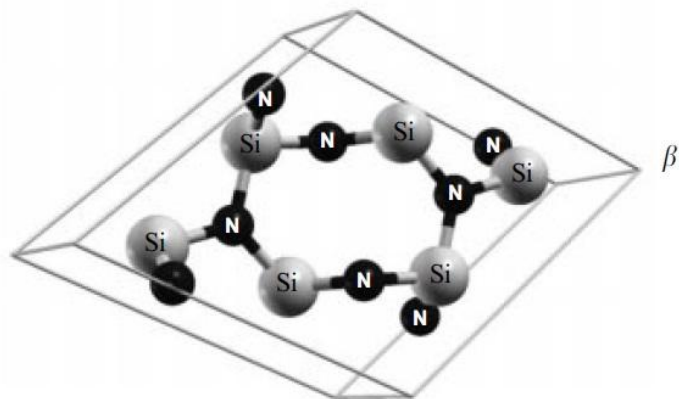
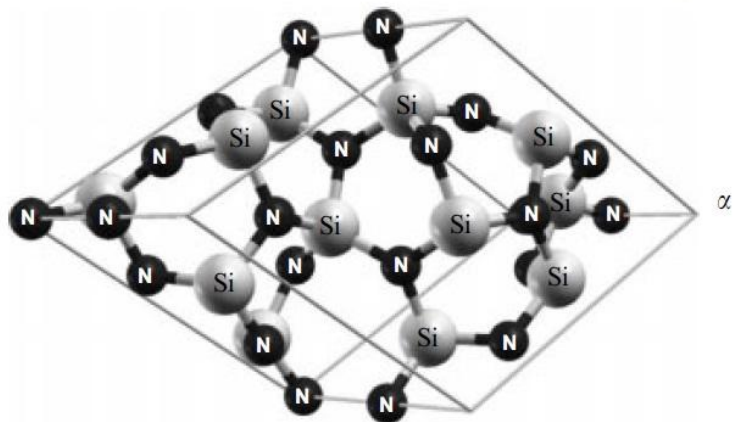
восстановление тонкодисперсного оксида алюминия и одновременное азотирование

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  $Si_3N_4$  –  $\alpha$  и  $\beta$ . Обе кристаллизуются в гексагональной системе, построены из тетраэдров



Плотность (рентгеновская)  $3.184 \text{ г/см}^3$ .

Температура разложения  $1900^\circ\text{C}$ .

Коэффициент линейного расширения  $2.75$  в интервале  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Удельное сопротивление при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $10^{13} \text{--} 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

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.

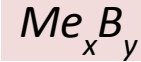
Получают  $\alpha\text{-}Si_3N_4$  прямым

восстановлением оксида кремния углем в среде азота в интервале  $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$

Изделия изготовляют при температуре около  $1600^\circ\text{C}$

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

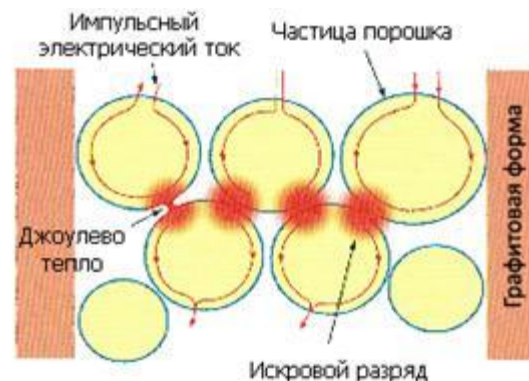
методом искрового плазменного спекания с применением спекающих

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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> , 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 <sub>2</sub> )	I	Молибден, кремний (избыток 5%)	Нагрев расчетной смеси при 1350–1400 °С

# Синтез и свойства сиалонов

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

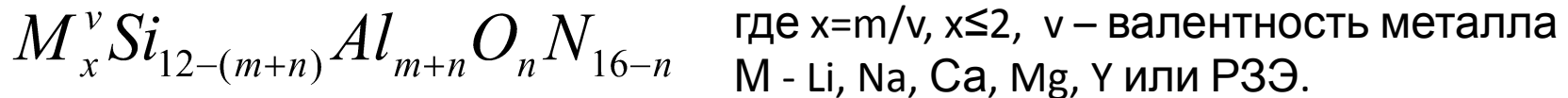
В основе структуры сиалона лежит  $Si_3N_4$ , в котором  $Si^{4+}$  замещен на  $Al^{3+}$ , а  $N^{3-}$  на  $O^{2-}$

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

В системе выделяют несколько видов сиалонов:

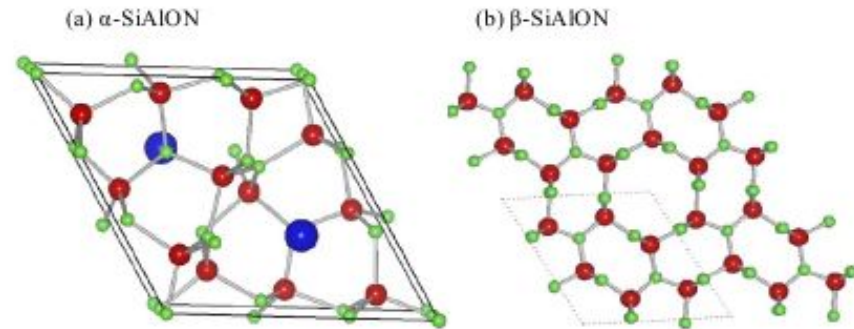
гексагональный  $\beta$ -сиалон, аналогичный  $\beta-Si_3N_4$ , имеющий состав  $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ , где  $0 < x < 4.2$ ;  $x$  означает количество связей Si-N, замещенных связями Al-O.

Гексагональный  $\alpha$ -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  $\beta$ -сиалоны



# Получение сиалоновых материалов

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

Порошок  $\alpha$ -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  $\beta$ -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 сialона

керамика на основе  $\beta$ -сиалона

плотность 3–3.1 г/см<sup>3</sup>;  
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  $\text{Si}_3\text{N}_4$

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  $\alpha$ -сиалона

плотность 3.2 г/см<sup>3</sup>  
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*

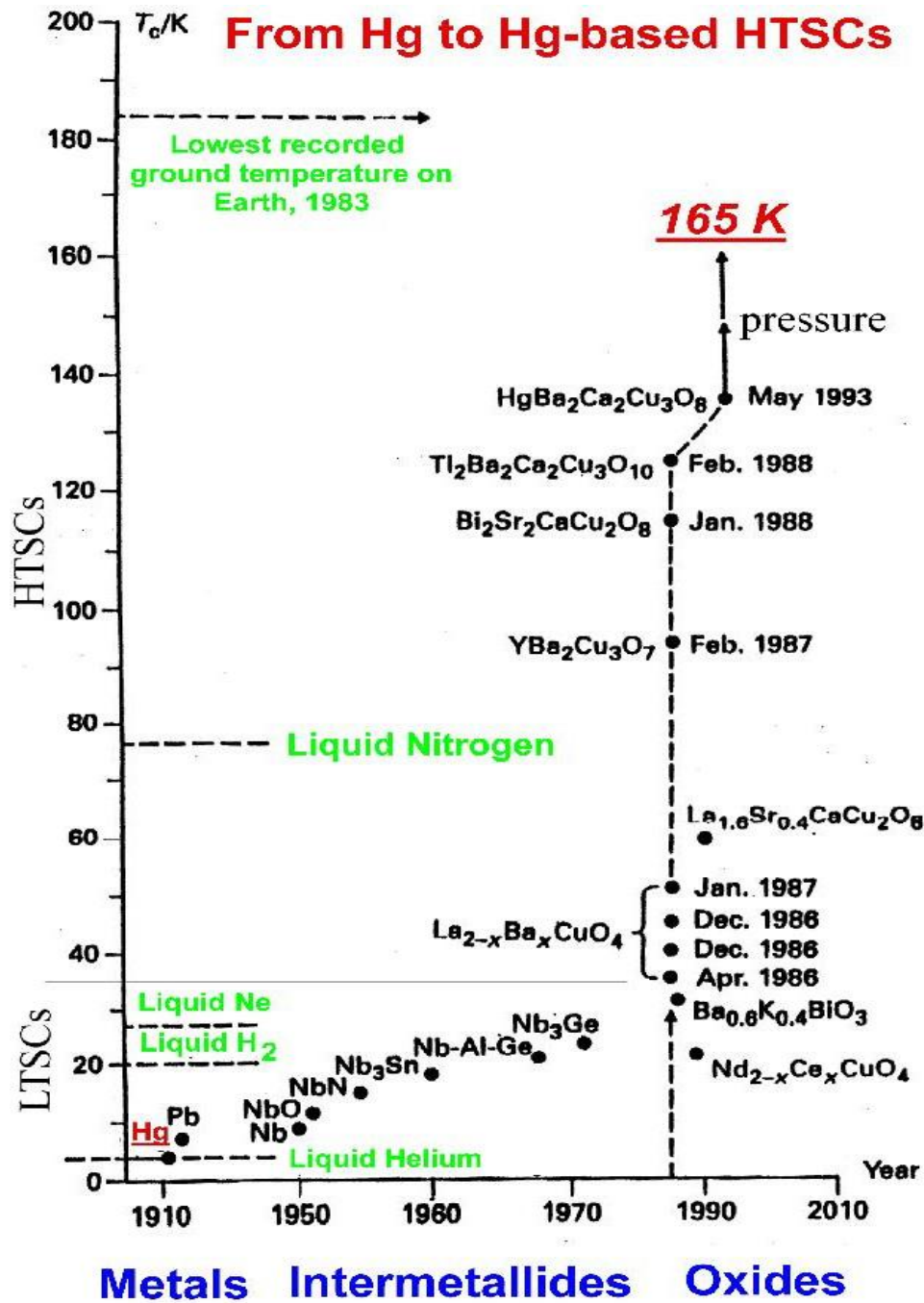
Керамика, полученная в среде азота без применения горячего прессования при температурах, не превышающих  $2100^\circ\text{C}$ , обладает прочностью при изгибе 300 МПа. После горячего прессования при  $1800 - 2000^\circ\text{C}$ , 35 МПа прочность при изгибе составляет 600 МПа, твердость 25 ГПа.

Керамика с небольшими добавками алюминия, бора и углерода сохраняет высокие прочностные свойства до  $1600^\circ\text{C}$ .

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  $\text{CuO}_2$  на атомы никеля, цинка, кобальта, железа

Величина  $T_c$  быстро падает с ростом дозы облучения

Наиболее перспективными с целью получения ВТСП оказались системы:

$\text{La-Ba-Cu-O}$ ,  $\text{Bi-Ca-Sr-Cu-O}$ ,  $\text{Tl-Ca-Sr-Cu-O}$ ,  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ .

# 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.

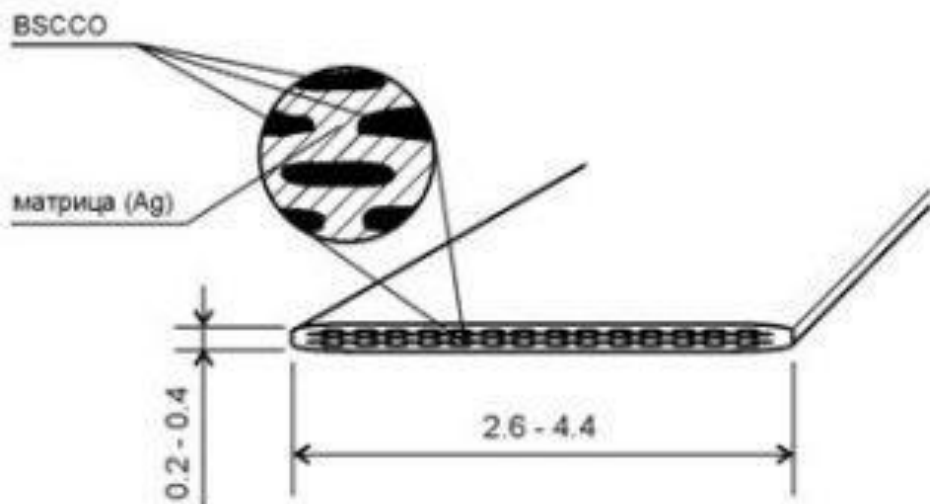
После получения соединения проводят отжиг в потоке кислорода для насыщения им кристаллов

# ВТСП 1 и 2 поколения

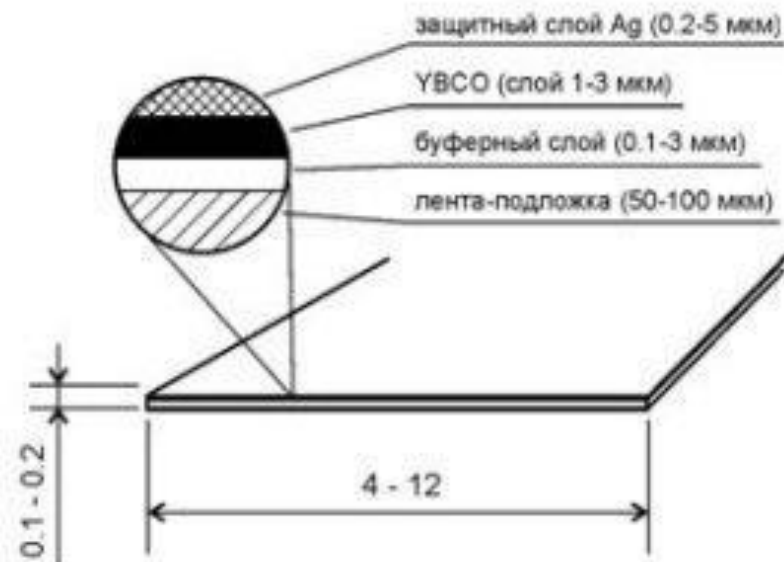
Основой для технологии ВТСП-лент после 20 лет поиска стали лишь два соединения:

$(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  (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.