

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к практическим занятиям по курсу

"МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ"

для направления подготовки 22.04.01 - "Материаловедение и технологии
материалов"

(магистерские программы "Металловедение и термическая обработка металлов",
"Прикладное материаловедение")

Преподаватель – д.т.н., профессор Горбатенко В.П.

УТВЕРЖДЕНЫ
на заседании кафедры
"Физическое материаловедение"
31.08.2018 г., протокол №1

Зав.кафедрой Н.Т. Егоров

Донецк - 2018 г.

Оглавление

	Стр.
1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	3
2 ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ И ИХ СОДЕРЖАНИЕ	4
2.1 Изучение методов получения аморфного состояния металлических сплавов	4
2.2 Методы порошковой металлургии при производстве наноматериалов	5
2.2.1 Методы получения наноматериалов с реализацией технологий, основанных на химических процессах	5
2.2.2 Методы получения наноматериалов с реализацией технологий, основанных на физических процессах	9
2.2.3 Методы формования изделий из нанопорошков	12
2.3 Методы получения наноматериалов с использованием технологий обработки поверхности	15
2.3.1 Технологии обработки поверхности, основанные на физических процессах	15
2.3.2 Технологии обработки поверхности, основанные на химических процессах	23
2.4 Методы получения наноматериалов с использованием методов аморфизации и интенсивной пластической деформации	24
2.4.1 Методы получения наноструктурного состояния с использованием аморфизации	25
2.4.2 Методы получения наноструктурного состояния с использованием интенсивной пластической деформации	25
2.5 Способы обеспечения и использования сверхпроводящего состояния материалов	26
2.5.1 Общие сведения о сверхпроводящих материалах	27
2.5.2 Основные типы сверхпроводящих материалов	28

Общие положения

Целью практических занятий студентов при изучении курса "Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов" является изучение особенностей производства таких материалов, как аморфные металлические сплавы, наноматериалы, сверхпроводящие материалы работы над рекомендованной учебной литературой, а непосредственно во время практических занятий - путем изучения схем соответствующих установок, представленных на демонстрационных плакатах, в методических рекомендациях и в учебной литературе.

В процессе подготовки к практическим занятиям студентам рекомендуется внимательно проработать материал по данной теме или разделу темы с использованием конспекта лекций и рекомендованной учебной литературы, разобрать особенности соответствующих методов производства и общие принципы конструкции соответствующего оборудования, отобразить их в подготовительной части отчета по каждой практической работе.

При изучении соответствующего раздела курса по теме конкретного практического занятия следует уделить особое внимание описанию самого метода получения материала, изучению схем и чертежей соответствующего оборудования, приведенных в конспекте лекций, рекомендованной учебной литературе, а также в демонстрационных материалах, которые размещаются в лаборатории термической обработки кафедры.

По результатам практического занятия по каждой теме студент составляет отчет, который вмещает такие сведения:

1. Тема практического занятия, его цель;
2. Особенности реализации методов получения материала соответствующего типа и описание соответствующих принципиальных схем оборудования для их осуществления (в соответствии с темой практического занятия), с приведением типичных примеров соответствующих схем и чертежей (допускаются ксерокопии чертежей) с необходимыми пояснениями.

Отчет по результатам каждого практического занятия подписывается преподавателем по его завершению.

Для подготовки к практическим занятиям рекомендована такая литература:

1. Горбатенко В.П. *Материаловедение и технология современных и перспективных материалов (курс лекций)* / В.П. Горбатенко. – Донецк: ДонНТУ. – 2016. – 129 с.
2. Балоян Б.М. *Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие* / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна». Филиал «Угреша», 2007.- 125 с.
3. Андриевский Р.А. *Наноструктурные материалы. Учебное пособие* / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
4. *Металловедение и технология сверхпроводящих материалов* /Под ред. С. Фонера, Б. Шварца / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 560 с.
8. Солнцев Ю.П. *Материаловедение* / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, Ф. Войткун. – М.: МИСиС, 1999. – 600 с.
9. Миели М.Г. *Сверхпроводимость в современном мире* / М.Г. Миели. – М.: Просвещение, 1991. – 159 с.

Практическая работа № 1

Изучение методов получения аморфного состояния металлических сплавов

Целью данной практической работы является изучение основных методов обеспечения аморфного состояния металлических сплавов.

Методика выполнения работы.

Работа рассчитана на 2 часа. Данная работа предусматривает следующее:

- изучение основных принципов получения аморфного состояния и групп методов получения аморфных материалов;
- изучение принципиальных технологических схем получения аморфных сплавов при реализации методов закалки из расплава.

Студенты изучают общую характеристику и особенности реализации 4 групп методов получения аморфного состояния, показанных на рисунке 1.1.

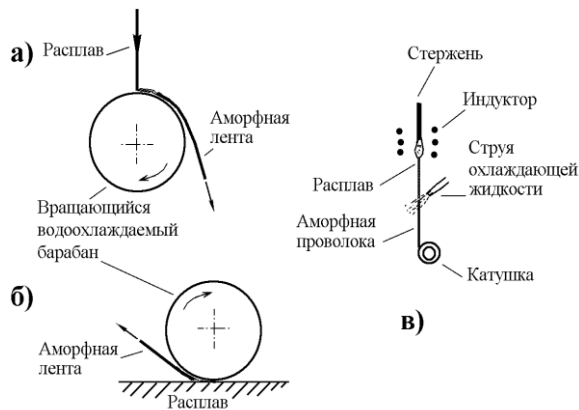


Рисунок 1.1 – Общая примерная классификация групп методов получения аморфного состояния металлических материалов

Первая группа методов – *быстрое затвердевание (закалка) из расплава* является самой распространенной. При реализации этой группы методов предварительно расплавленный сплав затем быстро охлаждают со скоростью, предотвращающей развитие процесса кристаллизации. Методы получения аморфного состояния, включенные в эту группу, различаются способами расплавления и охлаждения, зависящими прежде всего от вида конечной продукции, а также состава сплава. Основными методами получения аморфных металлов и сплавов путем быстрого затвердевания (закалки) из расплава являются следующие: 1) метод затвердевания капель расплава в контакте с неподвижной подложкой; 2) метод затвердевания капель расплава в контакте с движущейся подложкой (барабаном, чашей, диском, цилиндром и др.); 3) метод затвердевания капель расплава при двустороннем охлаждении (между валками, пластинами и др.); 4) метод затвердевания капель расплава в газовой или жидкой среде; 5) метод затвердевания струи расплава в газовой или жидкой среде; 6) метод затвердевания струи расплава при двухстороннем охлаждении – прокатка струи между валками или ремнями; б) метод затвердевания струи расплава на поверхности вращающегося тела (спиннинг расплава - SBMS-chill blok melt spinning); 7) метод, включающий воздействие на ванну расплавленного металла, например при экстракции (ВЗР – высокоскоростное затвердевание расплава), а также при всасывании или впрыскивании в кокиль. Некоторые примеры реализации быстрого затвердевания из расплава приведены на рис. 1.2.

Вторая группа методов - *быстрое затвердевание из паровой фазы*, позволяет получать пленки и покрытия разной толщины (в зависимости от конкретного метода). К этой группе методов относятся, в частности, вакуумная конденсация пара на подложке, в результате которой в случае термического испарения получают пленки и покрытия толщиной до 1 мкм, а в случае ионного распыления - даже до 1 мм.

Третья группа методов - *синтез аморфного материала путем химической реакции* позволяет получать осадок либо покрытие толщиной до 200 мкм. При этом реализуют, например, химическое или электрохимическое осаждение.



а) закалка на вращающемся барабане,
 б) экстракция расплава вращающимся барабаном,
 в) охлаждение тонкой струи расплава жидкостью.

Рисунок 1.2 – Примеры схем получения изделий из аморфных сплавов (аморфных лент и аморфных проволок) методом быстрого охлаждения из расплава

Четвертая группа методов – *получение аморфизированного слоя на поверхности изделия* – направлена на получение аморфного состояния только в тонком приповерхностном слое изделия. При этом чаще всего реализуют следующие методы получения аморфизированного слоя на поверхности изделия: 1) метод расплавления слоя на поверхности массивного материала высококонцентрированными источниками энергии (электронным лучом, лучом лазера и др.) с последующим охлаждением со скоростями $10^5 \dots 10^{10}$ К/с, когда получают аморфизированный слой или покрытие толщиной до 20 мкм на поверхности изделия; 2) метод изменения структуры материала в твердом состоянии путем ионной имплантации, в результате чего получают аморфизированный слой на поверхности толщиной до 60 нм; 3) метод механического воздействия на приповерхностный слой, посредством которого получают аморфный порошок либо аморфизированный поверхностный слой; 4) высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм).

Практическая работа № 2

Методы порошковой металлургии при производстве наноматериалов

Целью данной практической работы является ознакомление с основными методами получения нанопорошков и изделий из них.

Методика выполнения работы.

Данная практическая работа рассчитана на 6 часов аудиторных занятий и подразделяется на следующие части: 1) изучение методов получения нанопорошков с реализацией технологий, основанных на химических процессах; 2) изучение методов получения нанопорошков с реализацией технологий, основанных на физических процессах; 3) изучение основных методов получения изделий из нанопорошков.

Классификация методов получения нанопорошков приведена на рис. 2.1.

Методы получения нанопорошков с реализацией технологий, основанных на химических процессах.

Осуществление технологий химического осаждения из паровой фазы основано на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом эти соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ. В качестве исходного сырья могут использоваться галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм.

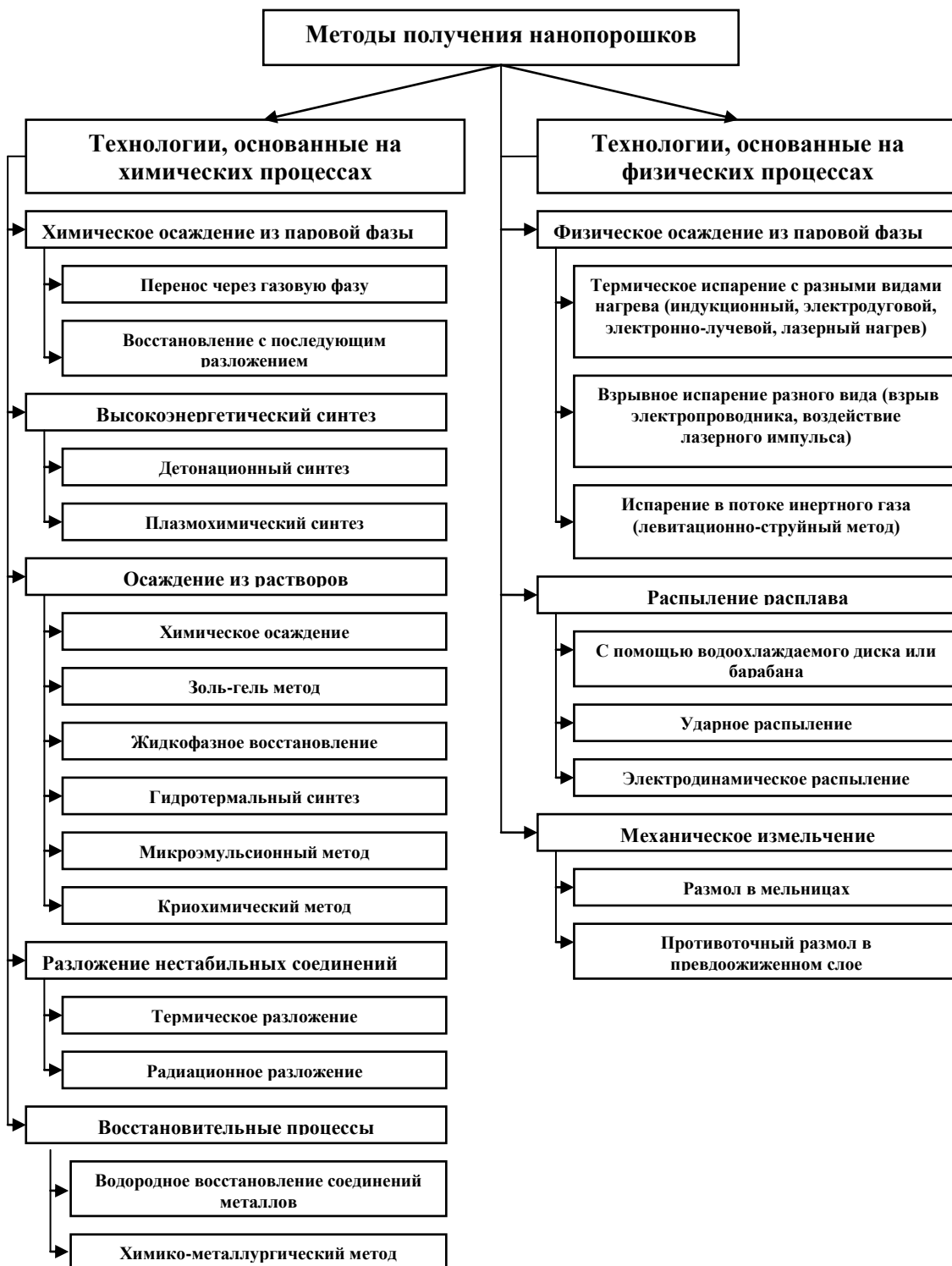


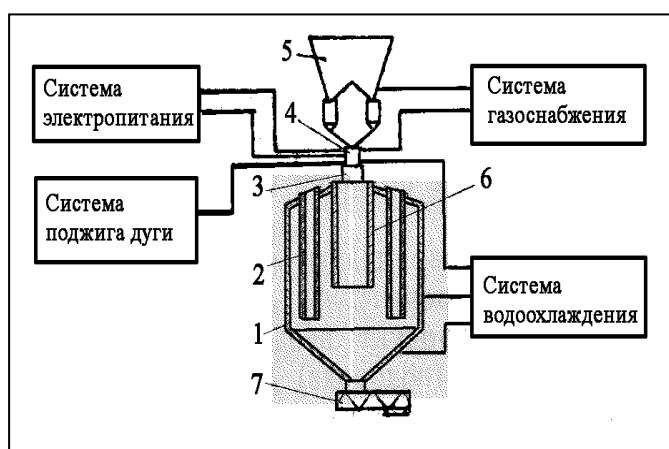
Рисунок 2.1 – Классификация методов получения нанопорошков

В рассматриваемой группе технологий можно выделить два основных метода: 1) перенос через газовую фазу; 2) восстановление с последующим разложением.

Технологии высокоэнергетического синтеза основаны на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях, далеких от равновесия, при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков нашли применение два метода – детонационный и плазмохимический.

Детонационный синтез основан на воздействии на смесь исходных реагентов ударной волны с давлением до нескольких десятков ГПа. По этому методу, например, получают алмазный нанопорошок со средним размером частиц 4 нм из смеси графита с металлами, нанопорошки различных морфологических форм углерода и оксидов Al, Mg, Zr, Zn.

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разрядов). В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10000 К) и высоким скоростям взаимодействия обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечиваются при использовании установок с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получают при использовании СВЧ-плазмотронов. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород, плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. При использовании восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из оксидов. Схема установки для плазмохимического синтеза приведена на рисунке 2.2.2.



1- корпус установки, 2- рукавные фильтры, 3- реакционная камера, 4- плазмотрон, 5- устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6- труба отжига порошка, 7- разгрузочное устройство.

Рисунок 2.2 - Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза (восстановление оксидов)

В качестве источника создания и поддержания плазмы может использоваться и лазерный нагрев. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

Технологии осаждения из растворов являются одними из наиболее изученных способов получения нанопорошков. Общей особенностью этой группы методов является проведение химических реакций в водных растворах солей. Используются несколько различных методов:

1) в случае метода химического осаждения после приготовления растворов солей металлов создают необходимые условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель, в результате чего происходит осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида; при необходимости путем термообработки оксидов в восстановительной среде можно получать металлические нанопорошки; основными недостатками метода являются использование больших объемов растворов, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам;

2) золь-гель процесс разработан для получения оксидной керамики и включает в себя следующие стадии: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз; в результате получают оксидный полимер (гель), подвергаемый затем старению, промывке, сушке и термообработке; недостатком метода является сложность аппаратного оформления, а достоинством – высокие чистота и однородность синтезированных соединений, а также возможность получения разнообразных нанопорошков;

3) метод жидкофазного восстановления из растворов используется для получения только нанопорошков металлов (размер частиц 20...40 нм) с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель) и заключается в том, что в предварительно приготовленный раствора органической соли металла добавляют сильный восстановитель с последующим отделением выпавшего в осадок металлического нанопорошка;

4) при реализации метода гидротермального синтеза используют химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (100...370 °С) и давлениях (до 100 МПа); метод позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам; недостатком метода является высокая стоимость и сложность оборудования, а также периодичность процесса синтеза;

5) микроэмульсионный метод включает в себя следующие стадии: приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей – водного раствора и масла, осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушка продукта осаждения; этим методом был получен порошок серебра с размером частиц 2...2,5 нм;

6) криохимический метод получения нанопорошков оксидов металлов включает растворение солей, быстрое замораживание полученных растворов, сублимацию растворителя и термическое разложение остатка. Данным методом были получены порошки оксидов меди, иттрия и порошки системы Al_2O_3 - 10 мас.% ZrO_2 - 2 мас.% MgO . Данный метод позволяет получать гомогенные нанопорошки сложного состава.

Технологии разложения нестабильных соединений рассматриваются как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20...300 нм. Можно выделить следующие методы получения таких нанопорошков:

1) термическое разложение азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов, алкоголятов, включающее три реакции: термолит, окисление и гидролиз; получают нанопорошки оксидов металлов, а также нанопорошки железа, кобальта, никеля и меди с размерами частиц 100...300 нм;

2) радиационное разложение соединений используют, например, при производстве нанопорошков серебра, палладия и кадмия, обладающих очень высокой химической стойкостью;

При использовании восстановительных процессов различают следующие методы:

1) метод водородного восстановления соединений металлов, при реализации которого гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты металлов вступают в реакцию восстановления в токе водорода при температуре порядка 500 К; таким методом можно получать нанопорошки железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди, кальция; легированных сплавов и сталей, отличающиеся низким содержанием примесей и узким распределением частиц по размерам;

2) химико-металлургический метод, при реализации которого сначала проводится реакция синтеза маловодных гидрооксидов путем газофазного взаимодействия, а затем проводится термообработка полученных гидрооксидов в восстановительной среде, например в водороде; этим методом получают нанопорошки железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, меди, а при реализации термообработки на воздухе - нанопорошки оксидов (например Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 или их композиции); достоинствами метода являются малый разброс частиц нанопорошка по размерам, низкое содержание примесей, сравнительно недорогое технологическое оборудование, легкий переход с выпуска одного порошка на выпуск другого.

Методы получения нанопорошков с реализацией технологий, основанных на физических процессах (см. рис. 2.1).

Методы физического осаждения из паровой фазы используются наиболее широко, поскольку технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы являются достаточно отработанными, легко контролируются и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой: вакуумных камер или камер, заполненных инертными газами – гелием, аргоном или ксеноном. При испарении атомы металла, перешедшего в газовую фазу (пар), стремятся к объединению в частицы порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку. Данная группа методов позволяет получать сложнолегированные порошки, причем сплавы заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц

получаемых порошков в зависимости от разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм.

Используют несколько методов физического осаждения из паровой фазы:

1) метод термического испарения (рис. 2.3, а), когда нагрев испаряемого вещества производят в тигле; нагрев, как правило, осуществляют с использованием высокоинтенсивных источников энергии (высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный); получаемые этим методом порошки являются чистыми, с узким распределением частиц по размерам и имеют сферическую или ограненную форму; они могут быть как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения; например, оксиды (например, аморфные Al_2O_3 и SiO_2 и кристаллический Y_2O_3);

2) метод взрывного испарения, основанный на использовании эффекта выделения очень большого количества энергии за малый промежуток времени для испарения исходного материала с последующим охлаждением пара за счет быстрого увеличения объема, сопровождающегося конденсацией паров в частицы малого размера; в ряде случаев часть материала может не успеть испариться, расплавляется и взрывным образом разделяется на жидкие капли; для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения; наиболее распространенным является метод, при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1...1 мм под действием импульса тока длительностью 10^{-5} ... 10^{-6} с, напряжением 10...15 кВ и плотностью тока 10^4 ... 10^6 А/мм² (рисунок 2.3, б), когда разряд тока создается конденсатором; метод позволяет изготавливать нанопорошки высокой чистоты сферической формы с размерами частиц до 5...10 нм, в том числе из металлов с высокой температурой плавления и большой химической активностью и оксидов Al_2O_3 и TiO_2 из обычных керамических порошков; недостатками метода являются значительный расход энергии и, как следствие, относительная дороговизна получаемых нанопорошков и трудность удаления частиц микронного диапазона размеров, которые возникают из капель расплава;

3) метод испарения в потоке инертного газа, или левитационно-струйный метод (рис. 2.3, в - для случая испарения металла в среде аргона из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем), который позволяет получить нанопорошки с размером частиц от 10 до 500 нм; этим методом получают, в частности, нанопорошки Mn и Sb; разновидностью такого метода является метод криогенного плавления, при котором плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например, в жидком азоте.

Методы распыления расплава основаны на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала. Эта технология позволяет получить порошки размером обычно не меньше 100 нм, однако при реализации специальных параметров становится возможным получение нанопорошков с размером частиц даже 0,5...10 мкм, а в ряде случаев – и аморфного состояния материала. Для получения нанокристаллических порошков используются в основном три варианта этой технологии:

1) контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана (рис. 2.4, а) реализуется путем подачи расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан с шероховатой (зубчатой) поверхностью, изготовленный из материалов с высокой теплопроводностью, чаще всего из меди, когда обеспечивается скорость охлаждения до 10^8 К/с; получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц, что может приводить к неоднородной структуре и анизотропии свойств у изделий, сформированных из подобных порошков, поэтому требуется его механическое измельчение; в случае гладкой поверхности барабана или диска будет получена фольга, полоса или проволока толщиной порядка 10...50 мкм с аморфной или нанокристаллической структурой;

2) метод ударного распыления расплава (рис. 2.4, б), когда струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками, при этом обеспечивается скорость охлаждения до 10^7 К/с; частички порошка также имеют неправильную форму и требуют дополнительного механического измельчения;

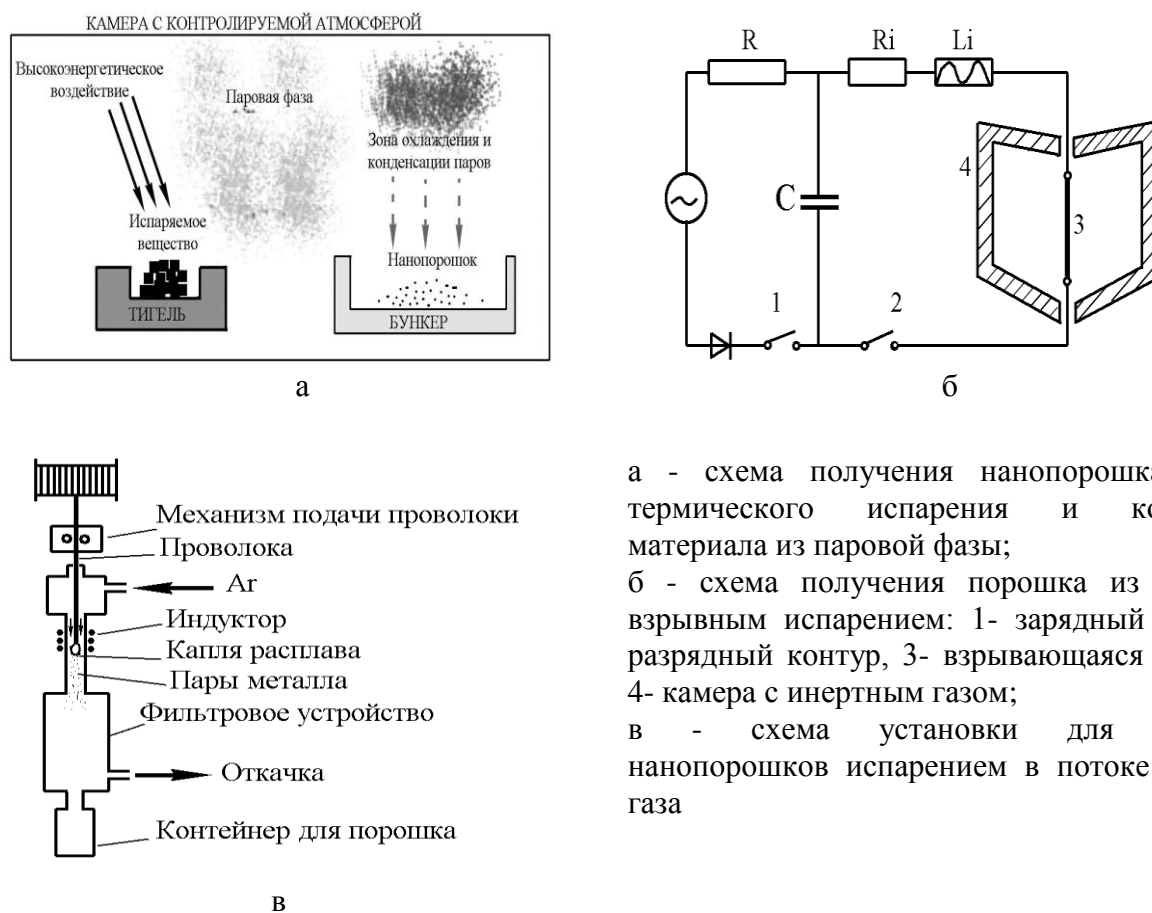


Рисунок 2.3 – Схемы различных методов физического осаждения из паровой фазы



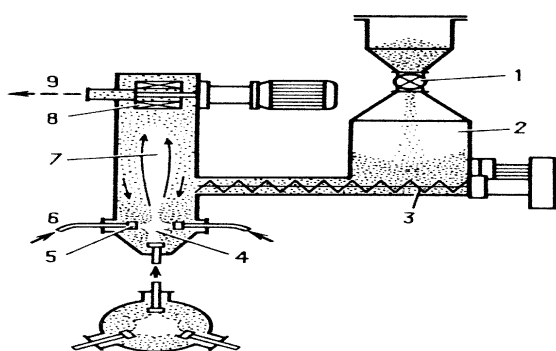
Рисунок 2.4 – Принципиальные схемы реализации различных методов распыления расплава при производстве нанопорошков

3) метод электрогидродинамического распыления расплава (рис. 2.4, в), при реализации которого для распыления расплава используются электростатические силы; струя расплава подается в сопло с диаметром отверстия порядка 80 мкм, перед которым расположен кольцевой электрод, к которому прикладывается постоянное напряжение 3...20 кВ, под воздействием которого из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, образующие после охлаждения частицы порошка; размер частиц в зависимости от материала и технологических параметров может составлять от 100 нм до 10 мкм; недостатком этого метода является очень низкая производительность (2 г/ч с одного сопла).

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Для механического измельчения при получении нанопорошков используют следующие методы:

1) размол в мельницах, когда уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного их раздавливания между рабочими органами мельницы (планетарные, шаровые и вибрационные мельницы); средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм; разновидностью метода является использование атриторов (с вертикальным расположением барабана) и симолойеров (с горизонтальным расположением барабана) – высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом - барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане; в этом случае измельчение размалываемого материала идет главным образом за счет истирания, а не удара; главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования;

2) метод противоточного размола в псевдооживленном слое (рис. 2.5), при реализации которого измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом; процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного слоя, образованного этими частицами; только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола;



1-питающее устройство, 2- бункер с исходными частицами вещества, 3- система подачи частиц в камеру размола, 4- псевдооживленный слой, 5- сопла подачи газа, 6- трубопровод подачи газа высокого давления, 7- камера для размола, 8- сепаратор, 9- выходной коллектор газа с мелкими частицами

Рисунок 2.5 – Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое

Методы формования изделий из нанопорошков.

Компактирование является технологическим процессом, в результате которого из порошка получают готовую деталь. Процесс обычно проводят в две стадии: формовка и спекание. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну.

Формовка изделий. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используется формовка при комнатной температуре с последующим спеканием с использованием следующих основных технологий:

1) технология одноосного прессования, получившая наиболее широкое распространение при изготовлении изделий из нанопорошков; при этом используются такие методы, как статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование;

2) технология изостатического прессования, при реализации которой условия сжатия материала близки к всестороннему; она нашла применение для получения высокоплотных формовок; технология реализуется в нескольких вариантах: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое прессование; при изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку, при этом получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью и не имеют выраженной анизотропии свойств; недостатком технологии является достаточная сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров формовки;

Гидростатическое прессование проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной 0,1...2 мм. Оболочку с порошком помещают в рабочую камеру

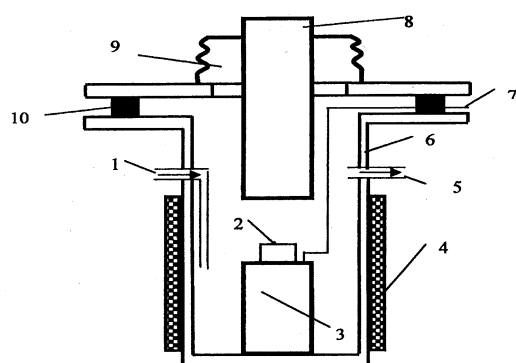
гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые формовки могут иметь сложную форму

Газостатическое прессование проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек – простая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 200...300 МПа.

Квазигидростатическое прессование является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления в обычном прессовом оборудовании. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т.д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

Методы спекания. Спекание формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания, а именно: а) применение высокоскоростного микроволнового нагрева (при увеличении скорости нагрева с 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка TiO_2 снижается с 1050 до 975 °С; б) ступенчатое контролируемое спекание; в) плазмоактивированное спекание; г) спекание в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков)

Методы спекания под давлением позволяют как совместить процессы формования и спекания, так и достичь больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению, при использовании меньших температур нагрева. Наиболее простой способ – спекание при одноосном приложении давления (рис. 2.6). В случае металлических нанопорошков для активации процесс проводят в вакууме или восстановительной атмосфере.



1- вход инертного или реакционного газа, 2- формовка, 3- наковальня, 4- нагревательный элемент, 5- вывод газа, 6- рабочая камера, 7- термopара, 8- пуансон, 9- сильфон, 10- герметизирующая прокладка

Рисунок 2.6. Схема установки для спекания нанопорошков под давлением:

Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является горячее изостатическое прессование (ГИП). В современных установках могут быть достигнуты давления до 300 МПа и температуры до 2000 °С. Металлические сварные капсулы для порошков изготавливают в этом случае из углеродистой или коррозионностойкой стали. Для простых изделий используются только стальные капсулы, а для изделий достаточно сложной формы – изготавливаемые по отдельной технологии специальные металлокерамические формы. На качество изделий влияют не только технологические параметры ГИП, но и качество изготовления капсул и процесс их заполнения порошком. Часто при заполнении порошком применяют виброуплотнение порошка, проводят дегазацию и тщательную герметизацию капсул. В случае нанопорошков из-за их большой удельной поверхности и склонности к газонасыщению проведение дегазации особенно важно.

Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый метод быстрого ненаправленного компактирования. В этом процессе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после заполнения порошком подвергается одноосному

сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошком внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100% плотности всего за несколько минут.

Метод высокотемпературной газовой экструзии заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Например, компакты, полученные этим методом из никелевого нанопорошка, отличались высокими прочностными показателями при одновременных очень хороших показателях пластичности.

Метод эжекционного литья основан на добавлении в порошок специальной связки (например, термопластичных полимеров типа полипропилена, полиэтилена или полистирола), которая обеспечивает малую вязкость порошковой смеси. Порошковую смесь подвергают затем литью под давлением (аналогично литью под давлением металлов и пластмасс). После получения отливки проводят выжигание термопластических веществ, а затем уже спекание. Недостатки метода связаны со сложностью процесса удаления связующих при выгорании (изменение формы детали, процессы взаимодействия продуктов разложения термопластических веществ с материалом порошка, проблемы с обеспечением свободного удаления смеси при выжигании). Поэтому этот метод ограниченно используется для получения небольших специальных деталей сложной формы с толщиной стенок менее 10 мм. Вариантом метода является использование водной суспензии порошка. Суспензию отливают в форму, а затем замораживают. Просушка заготовки осуществляется в замороженном виде, а затем проводят процесс спекания.

Практическая работа № 3 **Методы получения наноматериалов с использованием технологий** **обработки поверхности**

Целью данной практической работы является ознакомление с основными методами получения наноструктурного состояния материалов с использованием технологий обработки поверхности изделия.

Методика выполнения работы.

Данная практическая работа подразделяется на следующие части:

- 1) изучение методов получения наноструктурного состояния материалов с использованием технологий обработки поверхности, основанных на физических процессах;
- 2) изучение методов получения наноструктурного состояния материалов с использованием технологий обработки поверхности, основанных на химических процессах.

Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности показана на рисунке 2.3.1. Данные методы можно условно подразделить на две большие группы – технологии, основанные на физических процессах и технологии, основанные на химических процессах. Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий (т.н. PVD и CVD технологии). Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал основы, как правило, минимальное. Размер кристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, может достигать 1...3 нм.

2.3.1. Технологии обработки поверхности, основанные на физических процессах

Методы физического осаждения из паровой фазы.

Методы физического осаждения из паровой фазы (эта группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD - Physical Vapour Deposition) объединены общей схемой нанесения покрытия и использованием вакуума, которая иллюстрируется рисунком 2.3.2. Сначала материал для покрытия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке (материалу на который наносится покрытие), где происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

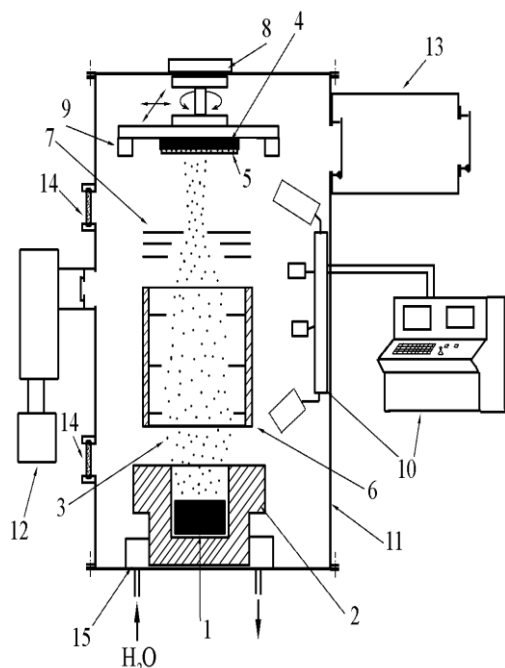
Различия методов внутри данной группы определяются используемым сочетанием способов испарения, транспортировки и осаждения.

Широкое распространение PVD-методов обусловлено следующим: а) возможностью получения очень равномерных поверхностных слоев толщиной от менее чем 1 нм до 200 мкм; б) хорошей воспроизводимостью свойств; в) размер покрываемой поверхности может быть ограниченным, а может в ряде случаев (например, при магнетронном напылении) составлять полосы практически неограниченной длины; г) возможность селективного нанесения покрытия на выбранные участки; д) почти неограниченный выбор материалов подложки, а также широкий выбор материалов для поверхностных слоев (металлы, сплавы, химические соединения); е) достаточная гибкость к требованиям по температуре подложки; ж) возможность получения многослойных покрытий со слоями разной толщины и из разных материалов; з) изменение состава, структуры и свойств слоев путем варьирования технологическими параметрами нанесения; и) высокая чистота материала покрытия; к) минимальное загрязнение окружающей среды.

К недостаткам этой группы методов можно отнести сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования, необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала, сравнительно низкую производительность, сложность разработки технологического режима для конкретного случая получения покрытия, особенно для получения покрытий из соединений при выдерживании большой точности химического состава; необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.



Рисунок 2.3.1 - Примерная классификационная схема nanoориентированных технологий обработки поверхности



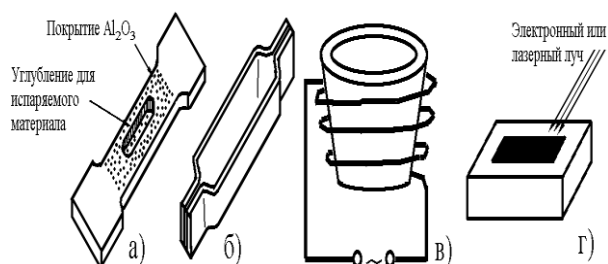
1- материал для покрытия, 2- система перевода материала в паровую фазу, 3- поток испарившегося вещества, 4- подложка, 5- формирующееся покрытие, 6- система транспортировки материала покрытия в паровой фазе к подложке, 7- система фокусировки (и/или сканирования) потока осаждающегося вещества, 8- система закрепления подложки и ее контролируемого перемещения, 9- система регулирования температуры нагрева подложки, 10- система управления и контроля технологическими параметрами, 11- вакуумная камера, 12- система создания и поддержания высокого вакуума, 13- шлюзовая камера и система подачи и смены подложек, 14- смотровые контрольные окна, 15 - система охлаждения.

Рисунок 2.3.2 - Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом

Ниже приведено краткое описание ряда методов, основанных на способах физического осаждения из паровой фазы.

Метод термического испарения.

Процесс термического испарения осуществляют в вакууме при давлении порядка $10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па ($10^{-5} \dots 10^{-7}$ мм. рт. ст.). При таком давлении длина свободного пробега атомов или молекул составляет порядка нескольких метров. Полученная в результате нагрева паровая фаза напыляемого вещества свободно осаждается на подложку, имеющую температуру намного ниже, чем температура паровой фазы. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: 1) электротермический нагрев (прямое пропускание электрического тока или нагрев в тигле), 2) нагрев в индукторе, 3) испарение за счет электродугового разряда, 4) нагрев электронным или лазерным лучом. Схемы, иллюстрирующие различные варианты метода, приведены на рисунке 2.3.3.



а) испаритель из металлического листа с защитным покрытием, б) металлический испаритель в виде лодочки, в) керамический тигель с внешним нагревательным элементом, г) испарение лазерным или электронным лучом.

Рисунок 2.3.3 - Некоторые варианты метода термического испарения

Большинство из этих методов рассчитано на испарение металлических материалов. Нагрев в тигле и использование лазерного излучения позволяют испарять широкую гамму материалов. При этом первый метод может использоваться для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Так, тигли из графита обеспечивают температуру процесса до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, из Al_2O_3 – до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, из $\text{BN}+\text{TiB}_2$ – до $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$, из фольги Mo и Ta с защитным покрытием – до $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$, из ThO_2 и ZrO_2 - до $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Важным условием выбора материала для тигля является отсутствие химического взаимодействия между ним и испаряемым веществом при высоких температурах. Для обеспечения лучших условий

испарения используется электронно-лучевое испарение. В этом случае электропроводящий испаряемый материал помещают в водоохлаждаемый тигель и нагревают электронным лучом при ускоряющем напряжении луча 2...10 кВ и токе порядка 0,1 А. Пятно фокусировки электронного луча на поверхности испаряемого материала может составлять до 1 мм, поэтому зона плавления будет меньше всего объема материала и, следовательно, не будет контактировать с тиглем. Недостатком электронно-лучевого испарения, как и испарения из тиглей, является сложность испарения материала, состоящего из компонентов с разными упругостями паров при одной и той же температуре, что вызывает проблематичность получения покрытия с заданным химическим составом.

Использование лазерного излучения (импульсного или непрерывного) позволяет избежать большинства температурных и химических ограничений и устраняет потребность в тиглях. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке таким же, как и в испаряемом материале.

Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается интенсивная скорость испарения, обеспечивающая желаемую производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества. Для оценки рабочих температур нагрева обычно используют температуру, обеспечивающую значение установившегося давления паров испаряемого материала не ниже 1 Па (10^{-2} мм. рт. ст.). Для большинства материалов рабочие температуры испарения находятся в пределах 1100...2600 °С. Скорость осаждения покрытий может составлять от нескольких ангстрем до нескольких микрон в секунду (например, для W – до 5 мкм/с, для Al – до 40 мкм/с). Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки.

Для создания покрытия из сплавов и соединений, как правило, проводят испарение каждого компонента из отдельного источника. Это связано с тем, что при испарении сложного вещества его компоненты могут иметь сильно различающиеся значения давления паров. В этом случае состав паровой фазы, а следовательно, и состав покрытия будет отличаться от состава испаряемого вещества. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации и/или ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде неразложившихся молекул.

К достоинствам метода термического испарения относится относительная простота оборудования и контроля процесса, а к недостаткам – низкая адгезия покрытия вследствие малой энергии осаждающихся на подложку атомов или молекул и высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений.

Метод термического испарения достаточно широко используется при производстве жестких магнитных дисков для компьютеров. Подложкой служит алюминиевый диск с высотой микронеровностей на поверхности менее 20 нм с нанесенным аморфным никель-фосфорным подслоем толщиной порядка 20 мкм (для улучшения адгезии и компенсации различий коэффициентов термического расширения подложки и покрытия). Сначала напыляется промежуточный металлический слой, например Ni-Fe, толщиной 500...1000 нм, а уже затем – основной слой из магнитного материала, например, сплава на основе Co или Co-Cr, толщиной 100...500 нм. Поверх всего покрытия наносится износостойкий защитный углеродный слой толщиной 30...50 нм. Также термическое напыление используют и при производстве CD-дисков. На диск из пластмассы наносят алюминиевое основное покрытие с толщиной нанометрового диапазона. В обоих случаях для обеспечения высокой чистоты материалов давление в вакуумной камере составляет менее 10^{-5} Па.

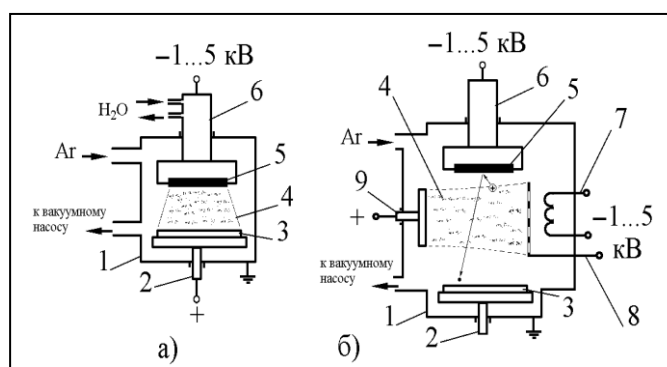
Такие материалы для электронно-оптической техники и для создания регулярных наноструктур, в том числе двумерных фотонных кристаллов, как фуллереновые и композитные фуллереноосновные пленки также получают рассматриваемым методом. Например, пленки C_{60} - CdTe толщиной 200...600 нм на подложках GaAs выращивают путём испарения микста заданного состава в вакууме при давлении 10^{-4} Па и температуре подогрева подложки около 160° С.

В последние годы активно ведутся прикладные исследования по получению тонких покрытий и слоистых композитов на их основе с использованием для испарения материалов излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса. Такой метод в литературе часто обозначают как PLD (pulsed laser deposition). Например, так получают пленки $Y_2O_3-ZrO_2$ на кремнии для электроники, слоистые композиты, состоящие из покрытия Sm-Fe толщиной 20 нм, подслоя Ta толщиной 100 нм и кремниевой подложки, магнитные пленки Ni со средним размером кристаллитов 40 нм.

Метод катодного и магнетронного распыления.

Метод катодного распыления реализуется в двух вариантах: 1) двухэлектродный и 2) четырехэлектродный.

Двухэлектродный метод катодного распыления (рисунок 2.3.4, а) является наиболее простым и основан на использовании плазмы тлеющего разряда в вакууме при давлении порядка $1 \dots 0,1$ Па ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ мм. рт. ст.). После создания вакуума в камеру подают инертный газ (чаще всего – аргон) и доводят давление до рабочих значений. Между катодом (мишенью из распыляемого материала) и анодом (как правило, держателем подложки, на которую наносится покрытие) прикладывается постоянное напряжение $1 \dots 5$ кВ. Такая величина напряжения превышает потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируется достаточное количество вторичных электронов. Эти электроны, двигаясь от катода к аноду, сталкиваются с атомами газа и ионизируют их. В результате возникает тлеющий разряд. Образующиеся ионы инертного газа бомбардируют мишень-катод и выбивают из нее атомы покрытия, которые осаждаются на расположенную вблизи подложку. Подложка вместе с держателем замкнута на массу, но в ряде случаев функции анода и держателя подложки могут совмещаться.



а) двухэлектродный метод,
 б) четырехэлектродный метод,
 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3- подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5- мишень (распыляемый материал), 6- основной катод, 7- тепловой катод, 8- стабилизирующий электрод, 9- анод.

Рисунок 2.3.4 - Основные принципиальные схемы катодного распыления

Для того, чтобы обеспечить достаточную вероятность достижения мишени ионами с высокими значениями энергии (и следовательно обеспечить достаточную производительность процесса распыления) анод и катод не должны располагаться достаточно близко. Обычно расстояние выбирают таким образом, чтобы анод не попадал в область отрицательного свечения. С другой стороны, если придвинуть анод к краю темного пространства, то расстояние между катодом и анодом будет меньше величины свободного пробега электронов, и ионизации газа происходить не будет. Скорость осаждения при данном варианте метода достаточно низкая (порядка $0,1$ мкм/мин).

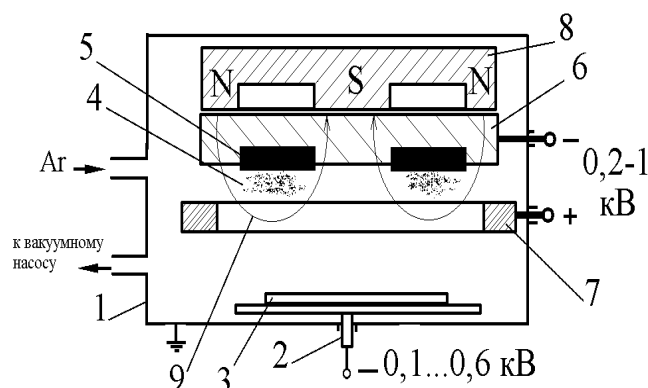
Разновидностью катодного распыления является высокочастотное распыление. Общая схема в целом аналогична схеме на рисунке 2.3.4, а, только вместо постоянного электрического тока используется переменный высокочастотный ток напряжением $0,3 \dots 2$ кВ, частотой $13 \dots 14$ МГц. При этом в ряде случаев на анод подают дополнительный потенциал смещения $-0,1 \dots 0,5$ кВ, что позволяет уменьшить загрязнение наносимого на подложку материала газовыми примесями.

Четырехэлектродный метод катодного распыления (рисунок 2.3.4, б) позволяет повысить производительность процесса. При его реализации напряжение разряда может быть более низким, а разрядный ток и напряжение на мишени регулируются независимо друг от друга.

Разряд возникает за счет разности потенциалов между тепловым катодом и анодом, а распыление происходит при столкновении ионов газа с катодом-мишенью, на который подается отрицательный потенциал. Введение теплового катода, нагреваемого до температуры, обеспечивающей тепловую эмиссию электронов, позволяет существенно облегчить образование плазмы и проводить процесс при более высоком вакууме (0,1 Па), а, следовательно, обеспечивать лучшую чистоту напыляемого материала. Скорость осаждения составляет порядка 1 мкм/мин. Недостатком этого варианта является заметный нагрев подложки, достигающий в ряде случаев 300...500 °С.

Катодное распыление используют в основном для получения слоев из металлических материалов.

Магнетронное распыление (рисунок 2.3.5) позволяет повысить производительность процесса в результате наложения магнитного поля на область разряда. Магнитное поле концентрирует плазму на мишени-катоде. Силовые линии магнитного поля направлены от одного полюса постоянного магнита к другому. Траектории движения электронов располагаются между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. В этих местах и локализуется интенсивное образование плазмы и протекание процессов распыления. За счет такой локализации появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Метод магнетронного распыления позволяет снизить нагрев подложки до 100...250 °С и обеспечить скорость осаждения до 1...2 мкм/мин. Например, при нанесении методом магнетронного распыления по приведенной схеме алюминиевого наноструктурного покрытия на подложку из мартенситно-старееющей стали 00Н16К4М4Т2Ю были реализованы следующие параметры процесса: дистанция подложки от распыляемого материала - около 70 мм, ток разряда 5 А, напряжение разряда 480...500 В, давление аргона 0,4...0,5 Па, напряжение смещения, подаваемое на подложку -50 В.



1- вакуумная камера, 2- держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3- подложка, 4- зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 5- распыляемый материал, 6- катод, 7- анод кольцевой или рамочной формы, 8- магнит, 9- силовые линии магнитного поля.

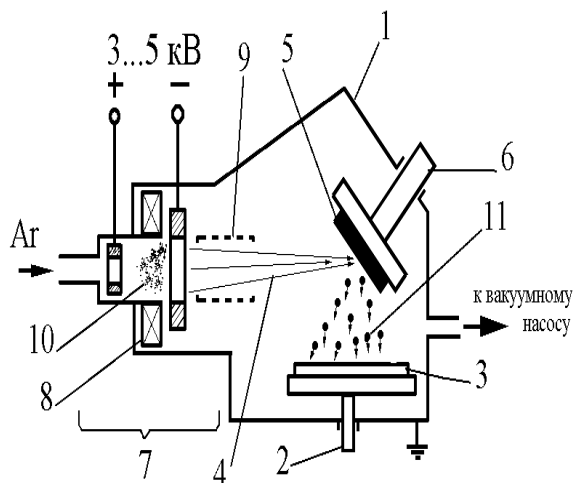
Рисунок 2.3.5 - Схема магнетронного распыления

Ионно-лучевые методы.

Данная группа методов получила развитие относительно недавно и основана на использовании концентрированных потоков ионов. Ионно-лучевая технология с полным правом относится к так называемым «высоким технологиям».

Ионно-лучевое распыление представляет собой усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока с энергией 1...10 кэВ (рисунок 2.3.6). Процесс ведут в вакууме 10^{-3} ... 10^{-2} Па. Поскольку образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможна реализация распыления как металлических, так и диэлектрических материалов (при использовании устройства, компенсирующего накопление положительного потенциала на поверхности мишени). Распыляемый ионами материал мишени может также ионизироваться и дополнительно ускоряться при приложении к подложке дополнительного потенциала смещения. Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Недостатком метода ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава

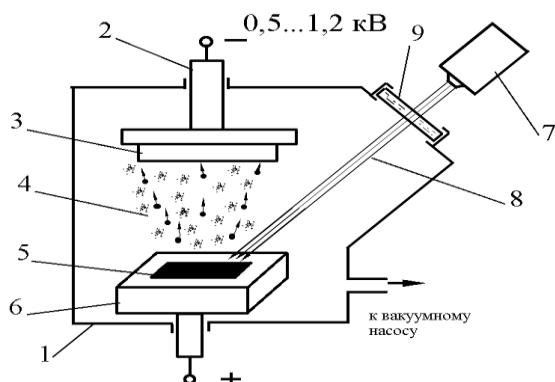
осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени в ней протекает целый комплекс сложных процессов (в т.ч. преимущественное распыление, перемешивание, радиационно-стимулированные диффузия и сегрегация, адсорбция Гиббса), которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала. Метод ионно-лучевого распыления нашел применение, в частности, для получения многослойных слоистых структур для наноэлектроники с толщиной слоев 1...10 нм.



1- вакуумная камера, 2- держатель подложки, 3- подложка, 4- концентрированный поток ионов, 5- распыляемый материал, 6- держатель мишени, 7- ионно-лучевой источник, 8- магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда, 9- устройство фокусировки ионного луча, 10- зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 11- поток частиц осаждающегося на подложку материала

Рисунок 2.3.6 - Схема ионно-лучевого распыления

Ионное плакирование (осаждение) представляет собой дальнейшее развитие метода термического напыления. Часть паровой фазы материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируются и переходят в состояние плазмы за счет возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда (рисунок 2.3.7).



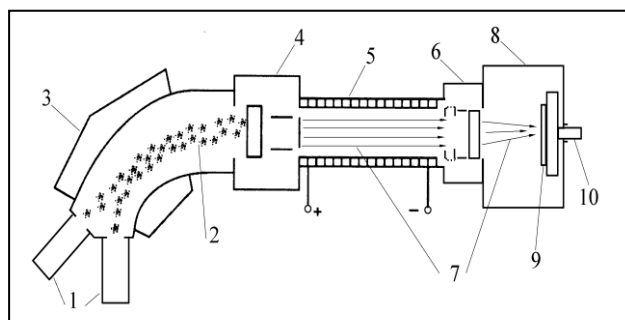
1- вакуумная камера, 2- держатель подложки - катод, 3- подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5- испаряемый материал, 6- испаритель - анод, 7- лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом, 8- лазерное излучение, 9- прозрачное для лазерного излучения окно.

Рисунок 2.3.7 - Схема метода ионного плакирования

Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией (обычно 0,5...1,2 кэВ) подлетают к подложке. В результате между частицами материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью. Процесс ведут при остаточном давлении 0,1...1 Па, что обеспечивает сохранение скорости полета к подложке ионизируемых частиц при возможном их переходе в неионизированное состояние. К достоинствам метода относятся сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность и однородность покрытий. Подложка должна быть электропроводящей. Для испарения материала может применяться любой метод термического испарения, однако наиболее перспективным обычно считается использование

лазерного излучения. В последнем случае достаточно легко можно реализовать получение покрытий, состоящих из нескольких нанослоев различных материалов.

Ионная имплантация - это метод, основанный на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме порядка $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки, принципиальная схема которых приведена на рисунке 2.3.8, включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы. Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин.



1- источники ионов, 2- поток ионов, 3- систему анализа и сепарации ионов, 4- система фокусировки, 5- ускоритель ионов, 6- система стабилизации и сканирования ионного луча, 7- ионный луч, 8- вакуумная камера, 9- модифицируемый материал, 10- держатель модифицируемого материала (образцов).

Рисунок 2.3.8 - Схема метода ионной имплантации

Попадая на модифицируемый материал, ионы внедряются в него на глубину $5 \dots 500$ нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов $2 \dots 10$ кэВ и высокоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов $10 \dots 400$ кэВ. В зависимости от конструкции имплантера диаметр пятна ионного луча на поверхности обрабатываемого материала может составлять от 10 до 200 мм, а значение среднего ионного тока - $1 \dots 20$ мА. Величина дозы ионного облучения обычно составляет $10^{14} \dots 10^{18}$ см⁻². При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями модифицируемого материала протекает целый комплекс сложных процессов. Кроме собственно имплантации (проникновения) ионов в поверхность материала протекают, в частности, такие процессы, как распыление поверхности, развитие каскадов столкновений, каскадное (баллистическое) перемешивание атомов материала в поверхностном слое, радиационно-стимулированная диффузия, образование метастабильных фаз, радиационно-стимулированная сегрегация (перераспределение атомов материала в поверхностном слое), преимущественное распыление, адсорбция Гиббса (изменение состава поверхности за счет уменьшения свободной энергии), разогрев и др. Соотношение между этими процессами зависит от типа имплантируемых ионов, модифицируемого материала и технологического режима обработки.

Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются: возможность получать практически любые сочетания материалов в поверхностном нанослое, независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т.е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений), низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала, нет явной границы раздела, отсутствие проблемы адгезии, контролируемость глубины обработки, хорошая воспроизводимость и стабильность процесса, высокая чистота процесса в вакууме, возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные

наноструктуры, возможность одновременной или последовательной имплантации ионов различных материалов.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча, малая глубина проникновения ионов в материал (особенно при низких энергиях), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования и обработки, сложность, недостаточная изученность и трудность контролирования всего комплекса протекающих при ионной имплантации процессов.

Ионно-лучевое перемешивание - это метод, при реализации которого ионному облучению подвергается композиция из материала с уже нанесенным поверхностным слоем. Бомбардирующие поверхность ионы инертного газа выбивают поверхностные атомы материала слоя и основы из их равновесных положений, вызывая каскады атомных столкновений. В результате граница между поверхностным слоем и основой размывается и происходит перемешивание. Этот метод позволяет преодолеть такие недостатки ионной имплантации, как ограничение максимальной концентрации легирующего элемента эффектом распыления, возможность снижения энергии ионов, времени и доз ионного облучения. Процесс ведут в вакууме $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. В качестве инертного газа используют чаще всего аргон или ксенон. Использование ионов с более высокими атомными номерами приводит к повышению эффективности процессов перемешивания.

Лазерные методы.

Наноструктурное состояние при данных методах достигается в тонких поверхностных слоях металлических материалов или изделий, полученных по традиционным технологиям, путем взаимодействия вещества с лазерным излучением высокой плотности. Используется импульсное лазерное излучение с плотностью энергии $10^3 \dots 10^{10}$ Вт/см² и временем импульса $10^{-2} \dots 10^{-9}$ с. В ряде случаев применяется и непрерывное излучение СО₂-лазеров с плотностью энергии $10^5 \dots 10^7$ Вт/см² со скоростями сканирования луча, обеспечивающими время взаимодействия материала с излучением $10^{-3} \dots 10^{-8}$ с. Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной 0,1...100 мкм очень быстро расплавляется и затем затвердевает со скоростями охлаждения $10^4 \dots 10^8$ К/с. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры. В последнем случае нанокристаллическое состояние получают с помощью проведения дополнительной контролируемой кристаллизации при термообработке.

Лазерное легирование или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплаваемый поверхностный слой легирующих веществ. Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность обрабатываемого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в том числе наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения. При этом легирование может преследовать две основные цели: 1) создание на поверхности модифицированного слоя с химическим составом и, следовательно, свойствами, отличающимися от основного металла; 2) облегчение формирования наноструктурного или аморфного состояния при затвердевании оплавленного поверхностного слоя. В случае получения аморфного состояния в поверхностном слое речь может идти о методе лазерной аморфизации поверхности.

2.3.2. Технологии обработки поверхности, основанные на химических процессах

Классификация таких технологий и методов с указанием основных реакций была приведена ранее на рисунке 2.3.1.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD).

Данная группа методов основана на осаждении пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования

химических реакций восстановления, пиролиза, диспропорционирования. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонильные, галогенные, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонильные соединения с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500...1500 °С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальные условия протекания процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. Образование покрытия происходит путем последовательного наслоения осаждающегося материала. Высокие температуры процесса могут также активизировать процессы твердофазной или газофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1...20 мкм со скоростью 0,01...0,1 мкм/мин. Метод можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов. Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда.

В камере, как правило, при пониженном давлении, проводят процессы по схеме описанных выше методов катодного и магнетронного распыления или ионного плакирования. Существуют две разновидности рассматриваемого метода.

При реактивном распылении материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота.

Вторая разновидность часто носит название «ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы». В этом случае используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200...300 °С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-метода. Однако при этом практически невозможно получение покрытий с очень высокой чистотой химического состава, так как из-за недостаточной десорбции при низкой температуре подложки в формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

2.4 Методы получения наноматериалов с использованием методов аморфизации и интенсивной пластической деформации

Целью данной практической работы является ознакомление с основными методами получения наноструктурного состояния материалов с использованием методов предварительной аморфизации и интенсивной пластической деформации.

Методика выполнения работы.

Данная практическая работа подразделяется на следующие части:

- 1) изучение методов получения наноструктурного состояния материалов с использованием методов предварительной аморфизации;
- 2) изучение методов получения наноструктурного состояния материалов с использованием методов интенсивной пластической деформации

2.4.1 Методы получения наноструктурного состояния с использованием аморфизации.

Аморфное состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Методы получения аморфного состояния металлических материалов были рассмотрены в подразделе 2.2. Следует учитывать тот факт, что металлические стекла не являются классическими наноматериалами, поскольку в отличие от последних не имеют регулярной кристаллической решетки. В связи с этим рассмотрение методов с использованием аморфизации в данном подразделе мы будем рассматривать лишь с учетом их возможного использования для получения наноструктур.

Возможность получения аморфного состояния определяется химическим составом и скоростью охлаждения. Последняя обычно составляет $10^5 \dots 10^{10}$ °C/с. С точки зрения выбора химического состава сплава существуют два подхода.

При первом подходе для получения аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы–аморфизаторы в количестве до 30 %. В качестве аморфизаторов обычно используют бор, углерод, кремний, азот и др. Другой подход связан с выбором сплавов, имеющих определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда фаз-аморфизаторов. Данные фазы легируют с целью понижения температуры плавления и подавления образования зародышей кристаллов при затвердевании сплава. Этот подход позволяет получать, кроме микроизделий (лент, фольг, проволоки), также и объемные материалы толщиной до 5...10 мм.

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию. Однако метастабильность остается, и при нагреве до $(0,4 \dots 0,65) T_{пл}$ материал переходит в кристаллическое состояние с возникновением нанокристаллической структуры.

В ряде случаев для получения аморфного состояния проводят предварительную обработку (например, высокоскоростную закалку) заготовок, а такие заготовки часто называют «прекурсорами».

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например, для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры непосредственно при закалке расплава со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная, нестабильная структура. Поэтому для получения наноструктуры используется контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния при термообработке. В качестве перспективы рассматривается получение нанокристаллической структуры путем инициации процессов кристаллизации в процессе деформирования аморфного материала.

2.4.2 Методы получения наноструктурного состояния с использованием интенсивной пластической деформации

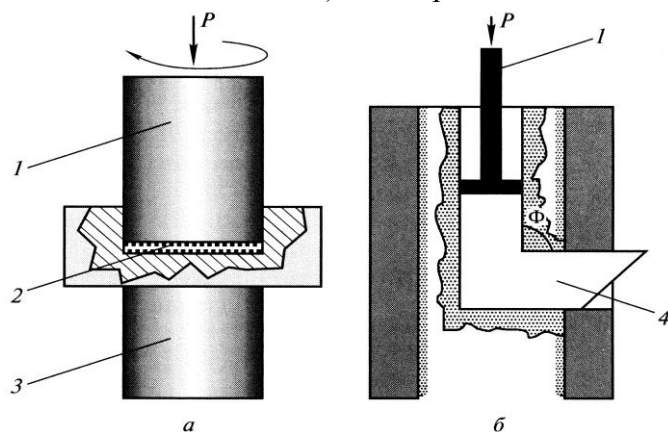
Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона.

При разработке этих методов существует ряд требований:

- преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов);
- необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала;
- отсутствие механических повреждений и трещин даже в случае реализации интенсивного пластического деформирования материала.

Эта группа методов позволяет получать объемные безпористые металлические наноматериалы. Следует, однако, отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравносностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации.

В настоящее время наиболее отработаны два следующих метода: а) метод кручения под высоким давлением и б) метод равноканального углового прессования (рисунок 2.4.1).



а- метод кручения под высоким давлением,
б- метод равноканального углового прессования,
1- пуансон, 2- образец, 3- суппорт,
4- заготовка

Рисунок 2.4.1 - Схема методов интенсивной пластической деформации

Метод кручения под высоким давлением (рис. 2.4.1, а) основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа, а затем прилагается деформация с большими степенями (10 и более). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10...20 мм и толщиной 0,2...0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации наполовину образца. Образование ультрамелкозернистой структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100...200 нм и определяется условиями деформации – давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала.

Метод равноканального углового прессования обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 2.4.1, б). Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами, равный 90° , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации ≈ 1 . Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм.

Разрабатываются также другие методы интенсивной пластической деформации, например, всесторонняя ковка и специальная прокатка.

2.5 Способы обеспечения и использования сверхпроводящего состояния материалов

Целью данной практической работы является ознакомление с методами получения и основными типами сверхпроводящих материалов и способами получения изделий из них.

Методика выполнения работы.

В ходе выполнения данной практической работы студенты рассматривают основные принципы и способы обеспечения сверхпроводящего состояния в следующих материалах:

- металлах и металлических сплавах (прежде всего в ниобии и сплавах на его основе), называемых обычно металлическими сверхпроводящими материалами;
- интерметаллидных соединениях ниобия с другими элементами - интерметаллических сверхпроводящих соединениях;
- сверхпроводящей керамике.

2.5.1 Общие сведения о сверхпроводящих материалах

Сверхпроводящие материалы представляют собой особую группу проводниковых материалов, в которых реализуется эффект сверхпроводимости. Сверхпроводимость – это явление резкого падения (практически до 0) электрического сопротивления металла или сплава при охлаждении ниже определенной для каждого материала (т. н. критической) температуры, лежащей вблизи температуры абсолютного нуля. Такое состояние обеспечивает минимизацию потерь при пропускании электрического тока, повышение к.п.д. машин и установок и целый ряд других преимуществ. Следует, однако, учитывать, что все эти преимущества будут реализованы лишь в случае, когда температура материала будет постоянно поддерживаться ниже ее критического значения.

В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у 30 металлов и более чем у 3000 сплавов и соединений. Количество таких сверхпроводящих материалов возрастает с каждым годом. Однако, практическое применение находят сверхпроводники с наиболее высокими значениями критической температуры.

Принято такое деление сверхпроводников: чистые металлы – это сверхпроводники первого рода, а сплавы и соединения – сверхпроводники второго рода.

Магнитное поле в объеме сверхпроводника при температурах ниже критической становится равным нулю. Металл становится диамагнетиком, т.е. материалом, приобретающим во внешнем магнитном поле магнитный момент, направленный против намагничивающего поля. В связи с этим при переходе материала в сверхпроводящее состояние магнитное поле «выталкивается» из его объема и сохраняется только в тонком приповерхностном слое толщиной около 10 нм. Это явление называют эффектом Мейснера.

Переход материала в сверхпроводящее состояние связан с фазовым переходом особого рода. Новое фазовое состояние характеризуется тем, что свободные электроны перестают взаимодействовать с ионами кристаллической решетки и вступают во взаимодействие между собой. Электроны с противоположными магнитными спинами объединяются в пары, что приводит к тому, что результирующий спиновый момент становится равным нулю. Такие электронные пары называют куперовскими, по имени Л. Купера, который впервые показал, что сверхпроводимость в металлах связана с образованием таких пар. Не претерпевая рассеивания, куперовские пары продвигаются через кристаллическую решетку без сопротивления, что и вызывает явление сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние материала может быть разрушено как при его нагреве выше критической температуры, так и в результате действия сильных внешних магнитных полей.

В качестве наиболее важных параметров, характеризующих сверхпроводниковые материалы, рассматриваются приведенные ниже основные критические характеристики.

Критической температурой (T_k) называется температура перехода в сверхпроводящее состояние. Соответственно, при нагреве тела выше этой температуры сверхпроводящее состояние разрушается.

Критическая величина напряженности поля (H_k) и критическая величина магнитной индукции (B_k), превышение которых вызывает разрушение сверхпроводимости, поскольку сверхпроводящее состояние разрушается не только в результате нагрева, но также в сильных внешних магнитных полях.

Критическая плотность тока (I_k), характеризующая максимально допустимую плотность тока. Сверхпроводящее состояние материала нарушается при пропускании электрического тока большой силы, когда превышает такая критическая его плотность.

2.5.2 Основные типы сверхпроводящих материалов

Металлические сверхпроводящие материалы.

Из всех элементов, способных переходить в сверхпроводящее состояние, наиболее перспективным считается ниобий, имеющий самую высокую критическую температуру перехода ($T_k=9,2$ К). Однако, для Nb характерны низкие значения критического магнитного поля (B_k около 0,24 Тл), что недостаточно для его широкого применения.

Хорошим сочетанием критических параметров T_k и B_k отличаются сплавы на основе Nb. Так, практическое использование нашли сверхпроводящие сплавы с высоким содержанием Nb: 65 БТ (65% Nb, 25% Ti, 10% Zr), имеющий $T_k=9,7$ К, $I_k=2,8 \cdot 10^6$ А/мм², критическую напряженность магнитного поля $(6...7,2) \cdot 10^6$ А/м; сплав 35БТ (35% Nb, 62% Ti, 3 %Zr). Их применяют для изготовления обмоток мощных генераторов, магнитов большой мощности (например, для поездов на магнитной подушке, магнитных насосов, криогенных гироскопов и т. д.). Из них изготавливают многожильные кабели. К наиболее распространенным сверхпроводящим материалам относится и сплав Nb + 46,5% Ti, характеризующийся высокой технологичностью в металлургическом переделе, достаточной пластичностью, что позволяет достаточно просто изготавливать из него проволоку, кабели, шины. Он обладает и высокими «сверхпроводящими» свойствами: $T_k=10...11$ К, I_k до 2,5 кА/мм².

Многожильный сверхпроводящий кабель из металлических сверхпроводящих сплавов часто изготавливают, например, путем ввода тонких стержней из сплава в отверстия в бруске меди, последующего протягивания этой системы в тонкую проволоку, порезки полученного композита на куски, повторного «армирования» ними нового медного бруска с последующей деформацией. Такая операция может повторяться (чередуюсь при необходимости с отжигом) многократно с целью увеличения числа сверхпроводящих жил.

Интерметаллические сверхпроводящие соединения.

Высокими характеристиками сверхпроводимости обладают и интерметаллические соединения ниобия с Zr, Ti, Sn, Ge. Весьма перспективными сверхпроводящими материалами считаются соединения Nb с такими элементами, как, например, олово (Nb_3Sn), германий (Nb_3Ge), имеющие более высокую T_k , чем у Nb и его сплавов. В таблице 2.5.1 приведена сравнительная характеристика этих соединений и металлических сплавов на основе ниобия.

Таблица 2.5.1 – Критические параметры некоторых сверхпроводящих материалов

Материал	Критическая плотность тока, I_k , кА/мм ²	Критический параметр	
		T_k , К	B_k , Тл, при $T = 4,2$ К
Сплав Nb – Zr	1	9... 11	7... 9
Сплав Nb – Ni	-	8...10	9...13
Nb_3Sn	17	18	22...25
Nb_3Ga	-	20,2	34
Nb_3Ge	-	23,2	37

Несмотря на более высокие значения критических параметров, интерметаллидные соединения из-за их высокой хрупкости создают значительные трудности при производстве длинномерных проводов традиционными методами. В силу их большой хрупкости, при производстве многожильных кабелей эти соединения часто получают в виде пленок на поверхности тонких проволок из Nb, находящихся, например, в матрице из оловянной бронзы при получении соединения Nb_3Sn (так называемая «бронзовая технология»). Такая технология основана на реализации селективной твердофазной диффузии. Тонкие нити пластичного ниобия запрессовывают в матрицу из оловянной бронзы (Cu + 13% Sn). В результате

многократного волочения и повторяющихся запрессовок с промежуточными отжигами и последующей окончательной термической обработкой происходит образование на поверхности ниобиевых «нитей» тонкой пленки Nb_3Sn , которая не повреждается при последующем формировании кабеля.

Для получения лент из сверхпроводящих интерметаллидных соединений применяют метод химического осаждения из газовой фазы, например, с целью синтезировать соединение Nb_3Ge , имеющее наиболее высокую T_k .

Сверхпроводящая керамика.

В конце 80-х годов XX века была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамических материалах. Так, в 1986 г. впервые были получены сверхпроводящие керамические оксидные системы $La - Ba - Cu - O$ с $T_k=35$ К. Исследования были отмечены Нобелевской премией по физике в 1987 г., присужденной их авторам Дж. Беднорцу и К. Мюллеру. Позднее на иттриевых керамиках системы $Y - Ba - Cu - O$ была достигнута $T_k=90$ К, позволившая преодолеть «гелиевый», «водородный», «неоновый» барьеры и дающая возможность использовать дешевый и доступный жидкий азот в качестве хладагента.

Керамика на основе CuO и оксидов стронция, висмута и щелочноземельных металлов (например, $2SrO \cdot CaO \cdot Bi_2O_3 \cdot 2CuO$) имеет еще более высокую критическую температуру (T_k до 100...115 К). В настоящее время уже разработаны сверхпроводящие керамические материалы с T_k около 250 К и даже при комнатной температуре. Однако, их практическое применение пока невозможно из-за высокой хрупкости и нестабильности.