

На правах рукописи

ЕГОРОВ Никита Юрьевич

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИЭЛЕКТРИК–ПРОВОДНИК
(ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК) ДЛЯ
ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург –2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» (ГОУ ВО «СПбГПУ»).

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Полонский Юрий Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Волокобинский Юрий Михайлович

доктор технических наук, профессор
Халилов Фирудин Халилович

Ведущая организация: ОАО «НИИ «Гириконд» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «___» _____ 2007 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета К 212.229.03 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, Главное здание, ауд. ___.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н., доцент

Гумерова Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время композиционные материалы находят все более широкое применение в различных областях техники (например, слюдосодержащие материалы на основе слюды и полимерного связующего в электроэнергетике и электротехнике, в частности, в электромашиностроении; стеклопластики в авиации и ракетостроении; магнитодиэлектрики, состоящие из диэлектрической матрицы и магнитного наполнителя, в радиотехнике и др.). Несомненным преимуществом композитов является то, что варьируя один или несколько входящих в их состав компонентов, можно добиться получения материалов, обладающих характеристиками, не присущими исходным компонентам. При этом работы в области композиционных материалов стимулируются как появлением материалов, обладающих новым комплексом свойств, к числу которых можно отнести высокотемпературные сверхпроводники, так и использованием при создании композиционных материалов природного сырья, ранее не применявшегося с этой целью. Учитывая широкое применение композиционных материалов в технике, можно констатировать, что разработка и создание новых композиционных материалов, в частности, для электроэнергетики, является важной и актуальной задачей.

Открытие Г. Камерлинг-Оннесом эффекта сверхпроводимости вызвало огромный интерес и большие ожидания. Но в дальнейшем выяснилось, что область применения данного эффекта весьма ограничена. Из-за необходимости обеспечения крайне низких температур приходилось использовать жидкий гелий, что было дорого. Все изменилось после открытия в 1986 году Беднорцем и Мюллером высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) у соединения La-Ba-Cu-O. Уже через год после этого была обнаружена сверхпроводимость в соединении Y-Ba-Cu-O. Иттриевая керамика с температурой перехода в сверхпроводящее состояние, составляющей 93 К, стала первым материалом, перешагнувшим “азотный барьер”, т.е. появилась возможность в качестве хладагента использовать жидкий азот (с температурой кипения 77,4 К), что было гораздо выгодней с экономической точки зрения. Открытие ВТСП дало новый толчок к исследованиям в области возможных применений явления сверхпроводимости в науке и технике.

Создание и внедрение сверхпроводящих материалов в такие области, как энергетика (системы генерирования, хранения /накопления/ и передачи энергии на расстояния), электротранспорт (поезда с использованием эффекта магнитной левитации), электроника и компьютерная техника (сверхпроводящие квантовые интерферометры, сверхпроводящие элементы памяти), физика элементарных частиц (сверхпроводящие ускорители), горнодобывающая промышленность (магнитные сепараторы), медицина (сверхпроводящие томографы) и др., означают, по существу, научно-техническую революцию. Однако, несмотря на очевидный прогресс в данной области, применение явления сверхпроводимости в технике до сих пор остается ограниченным. Это связано, в первую очередь, с тем, что сверхпроводимость исключительно низкотемпературное явление – максимальная достигнутая к настоящему времени температура перехода в сверхпроводящее состояние 135 К (без приложения сверхвысоких давлений). Достижение даже таких температур

перехода в сверхпроводящее состояние в материалах является сложной технологической задачей. Существует множество методов синтеза сверхпроводников, однако все они сопряжены со значительными трудностями. Так, “традиционный” метод твердофазного синтеза при всей своей простоте является очень длительным и энергоемким и требует, кроме того, обжиг в среде кислорода. Химические методы позволяют получить самые “чистые” сверхпроводники, но являются технологически сложными. Методы текстурирования из раствора (или расплава) крайне чувствительны к качеству исходных компонентов.

Таким образом, важным и актуальным является поиск новых методов синтеза, позволяющих получить высокотемпературные сверхпроводники с минимальными временными и материальными затратами с последующим использованием таких сверхпроводников для создания новых композиционных материалов для электроэнергетики и других областей техники.

Не менее актуальным является и разработка новых композиционных материалов для создания объемных силовых резисторов. Объемные силовые резисторы в настоящее время широко применяются в электроэнергетике и электротехнике. Для защиты электроаппаратуры перспективными являются керамические объемные силовые резисторы (на основе, например, таких отечественных материалов, как бетэл, ЭКОМ), способные поглощать (рассеивать) значительные мощности при импульсных перенапряжениях, возникающих в электрических сетях и системах. Нерегулярность последовательности диссипации выделяющейся тепловой энергии остро ставит вопрос о надежности объемных силовых резисторов как в сохранении электрических характеристик, так и в плане теплофизических и физико-механических параметров (сопротивление неизбежным термоударам, при которых ΔT может достигать ≈ 200 °C). Таким образом, важной задачей является разработка отечественных силовых резисторов для нужд электроэнергетики, в том числе на основе ранее не использовавшегося с этой целью недорогого и доступного сырья. Это позволит расширить ассортимент композиционных материалов, используемых для создания таких резисторов.

Цель работы. Создание новых композиционных материалов для электроэнергетики на основе структурной модификации композитов путем изменения их состава за счет разработки инновационных технологических методов воздействия на компоненты системы.

Для достижения указанной цели представляется необходимым решить следующие задачи:

1. Разработать новые ускоренные и безопасные методы синтеза ВТСП.
2. Создать и исследовать свойства материалов на основе композиций иттриевый высокотемпературный сверхпроводник – диэлектрик.
3. Создать и исследовать свойства ряда материалов на основе композиций неорганическая диэлектрическая связка – шунгит.
4. Исследовать электрические и теплофизические свойства композитов, приведенных в п. 3, и на основании этих исследований выбрать оптимальный материал, который целесообразно использовать в качестве диэлектрической матрицы при производстве объемных силовых резисторов.

Научная новизна.

1. Синтезирован иттриевый высокотемпературный сверхпроводник методом твердофазного синтеза без обжига в среде кислорода. Это значительно упрощает данный метод и позволяет использовать его в лабораторных условиях с включением в учебный процесс. Для обеспечения такого результата сверхпроводник после 12-ти часового обжига и охлаждения подвергается повторному обжигу при температуре 400 °С в воздушной среде. Этот технологический режим позволил получить иттриевый высокотемпературный сверхпроводник с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $\approx 91,5$ К.

2. Синтезирован высокотемпературный сверхпроводник на основе Y-Ba-Cu-O методом прямого пропускания тока. Данный новый метод позволяет получать сверхпроводник за более короткое время по сравнению с традиционным способом твердофазного синтеза, что в дальнейшем может быть использовано для промышленного производства.

3. Подтверждена возможность использования электромагнитной энергии сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ) для синтеза иттриевой ВТСП керамики. Для этого был исследован сырец указанной керамики в температурном диапазоне 77,4 – 1233 К. Было установлено, что во всем температурном диапазоне данный материал является полупроводником, и, следовательно, может быть подвергнут СВЧ обжигу. В случае реализации указанного метода возможен синтез ВТСП, который будет характеризоваться высокой скоростью и малыми энергозатратами по сравнению с традиционными методами нагрева в электрических печах сопротивления.

4. Получены и исследованы новые композиционные материалы на основе иттриевого высокотемпературного сверхпроводника и диэлектрической матрицы, в качестве которой использовался электрокорунд (Al_2O_3) и нитрид алюминия (AlN). Выявлено, что, варьируя концентрацию проводящего наполнителя (сверхпроводника), можно добиться получения материала, обладающего с одной стороны высоким удельным электрическим сопротивлением, а с другой - иллюстрирующего наличие эффекта Мейсснера, что позволяет использовать эти материалы в электроэнергетических устройствах, основанных на явлении магнитной левитации.

5. Исследован ряд новых композиционных материалов с общей формулой неорганическая связка – шунгит. В качестве неорганической связки использовались часовьярская глина, кембрийская глина и стеклобой. В результате исследований была выбрана композиция часовьярская глина – шунгит, как обладающая наилучшими электрическими и теплофизическими характеристиками применительно к задаче создания отечественных объемных силовых резисторов..

Практическая значимость.

- Предложен метод синтеза высокотемпературных сверхпроводников иттриевого состава с применением обжига в бескислородной среде, делающим данный метод более безопасным и простым в исполнении.

- Разработан новый метод синтеза сверхпроводников путем прямого пропускания тока, существенно ускоряющий процесс синтеза, что в дальнейшем может быть использовано при промышленном производстве.

- Созданы и исследованы новые левитирующие в магнитном поле композиционные материалы с общей формулой неорганический диэлектрик – высокотемпературный сверхпроводник для электроэнергетики.

- Исследованы основные электрические и теплофизические свойства материала на основе композиции часовьярская глина – шунгит для создания отечественных объемных силовых резисторов.

Кроме того, начиная с 2004 года, ряд результатов диссертационной работы используется в СПбГПУ в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению 551300 «Электротехника, электромеханика и электротехнология» и инженеров по специальности 140611 «Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника» на факультетах: электромеханическом и открытого дистанционного образования.

На защиту выносятся:

1. Комплекс исследования и интерпретация результатов получения композиционных материалов на основе композитов иттриевый высокотемпературный сверхпроводник – электрокорунд (Al_2O_3), нитрид алюминия (AlN), в том числе:

- синтез иттриевого ВТСП путем прямого пропускания тока и методом твердофазного синтеза в бескислородной среде.

2. Комплекс исследований и интерпретация результатов изучения возможности использования композиции глина – шунгит для создания объемных силовых резисторов, в том числе:

- эмпирическое обоснование выбора композиции часовьярская глина – шунгит для создания объемных силовых резисторов

Достоверность результатов: Обеспечивается использованием современных методов измерения электрических и теплофизических характеристик исследуемых материалов. Применением разнообразных методик, позволяющих всесторонне рассмотреть проблему. Достаточно большим количеством испытанных образцов. Корреляцией между полученными данными и фундаментальными представлениями об изучаемом объекте, изложенными в отечественной и зарубежной литературе.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования; усовершенствовании методик; проведении экспериментальных исследований; обработке, обобщении и анализе полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. В процессе работы автор пользовался консультациями д.т.н., профессора Орданьяна С.С. и к.т.н., доцента Вихмана С.В.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Межвузовская научная конференция “XXX Юбилейная Неделя науки СПбГТУ”. Санкт-Петербург, 2002.

2. Межвузовская научно-техническая конференция “XXXII Неделя науки СПбГПУ”. Санкт – Петербург, 2003.

3. VIII Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”. Санкт–Петербург, 2004.

4. V-ая Международная конференция “Электротехнические материалы и компоненты”. Крым, Алушта, 2004.

5. IX-ая Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”. Санкт-Петербург, 2005.

6. Первая Международная научно-практическая конференция “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”. Санкт-Петербург, 2005.

7. Научно-практическая конференция и школа-семинар “Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий”. Санкт-Петербург, 2005.

8. Всероссийский электротехнический конгресс ВЭЛК-2005 “Электроэнергетика и электротехника в XXI веке”. Москва, 2005.

9. Четвертая Международная научно-техническая конференция “Электрическая изоляция – 2006” Санкт-Петербург, 2006.

10. XI-ая Международная конференция “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты”. Крым, Алушта, 2006.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 200 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов и списка литературы, который насчитывает 169 наименований. Работа содержит 44 таблицы и 91 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель диссертационной работы, приведены основные научные и практические результаты исследований, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор отечественных и зарубежных работ, отражающих тенденции, достоинства и проблемы внедрения явления сверхпроводимости в самые различные области науки и техники, а также аспекты проектирования, разработки и внедрения силовых резисторов для нужд электроэнергетики.

Рассматриваются основные аспекты теории сверхпроводимости, описываются области, в которых данное явление находит в настоящее время свое применение, описаны перспективы развития. Отмечены основные методы синтеза ВТСП и обосновано, почему выбор того или

иного способа изготовления в каждом конкретном случае является важной и требующей особого внимания задачей. Кроме того, представлен краткий обзор существующих на сегодняшний день методов измерения удельного электрического сопротивления высокотемпературных сверхпроводников.

Рассмотрены основные аспекты расчета и проектирования силовых резисторов, проанализированы основные методы расчета электромагнитных и тепловых процессов. Показаны преимущества, которыми обладают композиционные силовые резисторы по отношению к резисторам, изготовленным из сплавов.

В целом аналитический обзор теоретических разработок и результатов экспериментальных исследований по рассматриваемой проблеме позволил выявить вопросы, требующие дальнейшего изучения, и сделать выводы, на основе которых были сформулированы конкретные задачи настоящей диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание технологического оборудования и измерительной аппаратуры, используемых для создания и исследования материалов на основе композитов иттриевый высокотемпературный сверхпроводник (Y-ВТСП) – диэлектрик. Представлены установки, созданные для определения величины критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), критической плотности тока (J_c) и иллюстрации эффекта Мейсснера.

Во второй главе также приведено описание методов исследования электрических, теплофизических и механических свойств композитов, рекомендованных для создания объемных силовых резисторов; измерительной аппаратуры; представлена информация о степени воспроизводимости полученных экспериментальных результатов, а также методов статистической обработки. Так как одной из задач силовых резисторов при эксплуатации является демпфирование переходных процессов при аварийных и нормальных коммутациях в энергосистемах с целью снижения токов коротких замыканий, коммутационных токов и перенапряжений, то наряду с электрическими важными для исследования являются и теплофизические свойства исследуемого композита.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты, их анализ и обсуждение, а также сделаны выводы, отражающие результаты решения поставленных задач.

Одной из целей данного проекта было создание безопасной технологии получения высокотемпературных сверхпроводников на доступной технической базе. Таким, по нашему мнению, является модифицированный нами метод твердофазного синтеза с обжигом в воздушной среде (рис. 1).

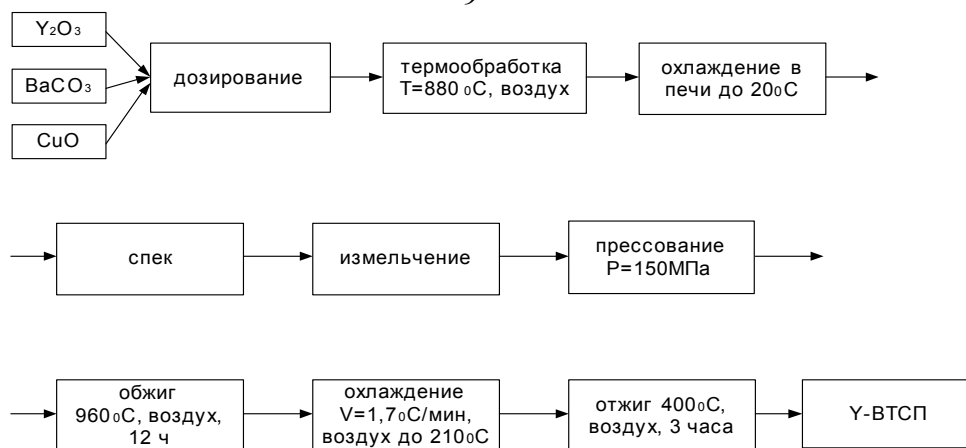


Рис. 1. Блок-схема технологического процесса получения иттриевого ВТСП

Основным отличием является то, что при проведении 12-ти часового обжига при температуре 960 °С кислород принудительно не подавался, что делало синтез более безопасным и простым в исполнении. Заполнение кислородных вакансий производилось путем последующего отжига иттриевой керамики в течение трех часов при температуре 400 °С. График изменения температуры в процессе синтеза представлен на рис. 2. Эффективность данного метода иллюстрирует температурная зависимость удельного электрического сопротивления (ρ), на которой зафиксирован переход в сверхпроводящее состояние при $T \approx 92$ К при удовлетворительной воспроизводимости результатов (рис. 3).

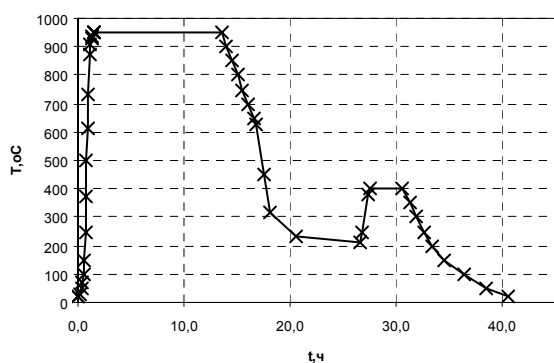


Рис. 2. График изменения температуры образца при синтезе

Данный метод, обладая несомненными преимуществами, не лишен недостатков, главными из которых является длительность и энергозатратность. Решить подобные проблемы возможно, на наш взгляд, используя для синтеза ВТСП электромагнитную энергию сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона.

Внедрение СВЧ-электроники в энергетику является одним из перспективных направлений развития современной электротехники. Одним из основных преимуществ является возможность сосредоточения большой электромагнитной энергии в малых объемах и ее концентрация в требуемом месте, что может явиться основой разработки новых энергосберегающих технологий.

Для того, чтобы микроволновой синтез был возможен, необходимо, чтобы спекаемый образец являлся полупроводником во всем диапазоне температур (вплоть до 960 °С). В

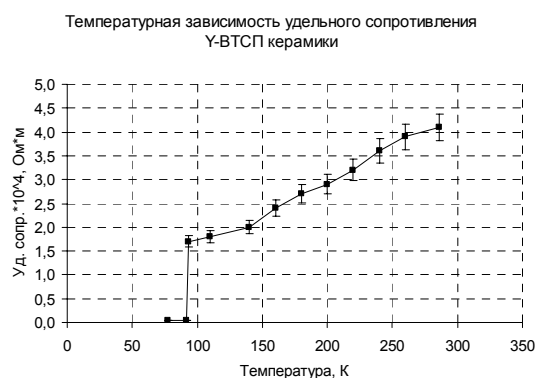


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления Y-ВТСП

противном случае электромагнитная волна будет слабо поглощаться (если материал является диэлектриком с низкими диэлектрическими потерями диэлектриком), либо проникать только в тонкий, так называемый, скин-слой (если материал будет обладать удельным электрическим сопротивлением, характерным для проводника). Для этой проверки сырец Y-ВТСП (материал прошедший технологический цикл, представленный на рис. 1, вплоть до обжига) нагревали до температуры спекания с контролем удельного электрического сопротивления. Было установлено, что исследуемый материал обладает удельным электрическим сопротивлением, характерным для полупроводников, во всем исследуемом диапазоне температур, и, следовательно, пригоден для СВЧ синтеза.

Был проведен синтез образцов трех партий: а) скорость подъема температуры $\nu = 20$ °С/мин, время синтеза $\tau = 1$ ч; б) скорость подъема температуры $\nu = 30$ °С/мин, время синтеза $\tau = 1$ ч; в) скорость подъема температуры $\nu = 40$ °С/мин, время синтеза в последнем случае указать невозможно, т.к. при 800 °С наблюдался лавинообразный рост температуры.

Было выяснено, что, применяя энергию СВЧ диапазона, возможно получить сверхпроводящую керамику за достаточно короткое время (1,5-2 часа). Намечено направление дальнейших исследований в плане оптимизации скорости подъема температуры от $\nu = 20$ °С/мин и ниже. Это позволит создать современный метод, аналогичный зарубежному, о котором имеются краткие и немногочисленные сообщения в литературе, обладающий высокой скоростью синтеза и малыми энергозатратами.

Для еще большего снижения скорости синтеза нами был предложен новый метод получения высокотемпературных сверхпроводников, основанный на прямом пропускании тока через заготовку (отформованный сырец) будущего ВТСП. До настоящего времени подобные методы использовались для синтеза керамики (например, SiC), но для получения ВТСП такой метод был применен впервые в данной работе. Схема метода представлена на рис. 4.

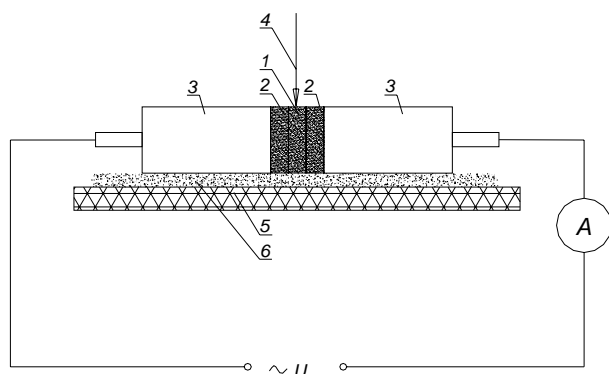


Рис. 4. Блок-схема установки для синтеза ВТСП методом прямого пропускания тока

- 1-синтезируемый образец Y-ВТСП;
- 2-прослойки Y-ВТСП;
- 3-стальные электроды;
- 4-платино-платинородиевая термопара;
- 5-подложка из кварцевой керамики;
- 6- Y – ВТСП порошок

Были исследованы образцы со скоростью подъема температуры равной 450 °С/мин и с различной выдержкой. Результаты представлены на рис. 5.

Синтезированные таким методом образцы подвергались отжигу в течение 2-х часов при температуре 400 °С. Все исследуемые образцы обладали эффектом Мейсснера, из температурных зависимостей удельного сопротивления определялась критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, которая составила ≈ 92 К.

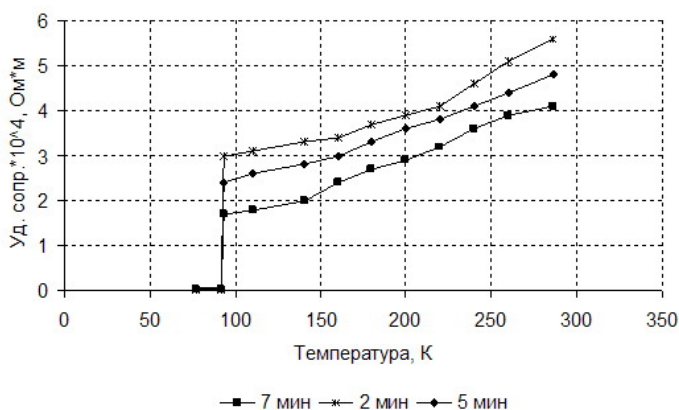


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления иттриевой ВТСП керамики, синтезированной методом прямого пропускания тока с различными выдержками во времени

Кроме того, синтезировались образцы иттриевой керамики с варьированием скорости подъема температуры при постоянной выдержке. Результаты экспериментов представлены на рис. 6. Из графиков видно, что при высокой скорости подъема температуры (достижение $T = 960$ °С за время, равное 30 с), на образце иттриевой керамики не удается обнаружить переход в сверхпроводящее состояние.

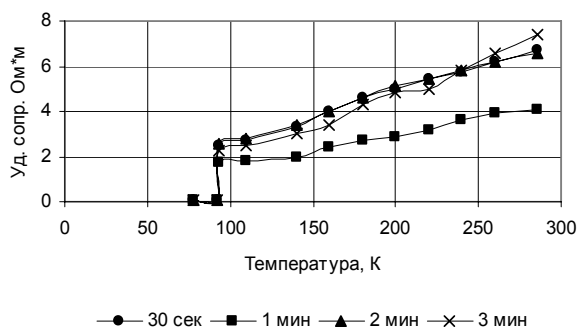


Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления иттриевой ВТСП керамики, синтезированной методом прямого пропускания тока с различными скоростями подъема температуры

Данный метод синтеза является новым и перспективным, т.к. в данном случае спекание ведется в течение нескольких минут (против 12 часов при твердофазном синтезе). В дальнейшем, возможно, это позволит использовать синтез путем прямого пропускания тока при промышленном производстве ВТСП.

На основе синтезированных вышеизложенными методами сверхпроводников был создан и исследован композиционные материалы на основе композиций иттриевый ВТСП – электрокорунд (Al_2O_3) и иттриевый ВТСП – нитрид алюминия (AlN). Данные композиционные материалы могут быть использованы в тех областях техники, где требуется материалы, которые, с одной стороны, имеют высокое удельное электрическое сопротивление, а с другой стороны обладают эффектом Мейсснера. Таким образом, в данном случае интерес представляет только та часть концентрационной зависимости удельного электрического сопротивления, которая находится выше порога перколяции. После получения указанной зависимости было установлено, что критическая концентрация наполнителя (Y-ВТСП) в данном случае равняется 15%. Такие материалы могут быть использованы в таких областях электроэнергетики, как создание электропоездов, использующих эффект магнитной левитации.

Кроме того, в работе с целью расширения информации в сфере керамических сверхпроводников, был синтезирован сверхпроводник на основе диборида магния (MgB_2) –

относительно нового сверхпроводникового материала, открытого в 2001 г. японскими учеными. Синтез проводился двумя различными методами: так называемым, «импульсным» методом – в камерах высокого давления (КВД), и горячим прессованием (ГП) с последующим многочасовым (10 ч) отжигом в аргоне при 700 °С. Исследования образцов, изготовленных методом ГП, показали, что у них отсутствует сверхпроводящий переход вплоть до температуры жидкого гелия. Это может быть связано с высокой пористостью, которая могла стать причиной гидратации синтезированных образцов. Экспериментальные данные (рис. 7.), относящиеся к образцам, изготовленным в КВД, наоборот, однозначно указывают на наличие у исследованных образцов MgB_2 эффекта Мейсснера и сверхпроводимости с $T_c \approx 39$ К.

Приведенные на рис. 7 данные $\rho(T)$ относятся к образцам, прошедшим различную термообработку, влияющую на плотность материала и возможные фазовые изменения, так как реальная температура в КВД могла быть близкой к «деструктивной», что и привело к некоторым изменениям – в значениях ρ исходных образцов, в виде зависимостей $\rho(T)$ и величинах T_c . В результате был синтезирован образец сверхпроводящей керамики с $T_c=39$ К.

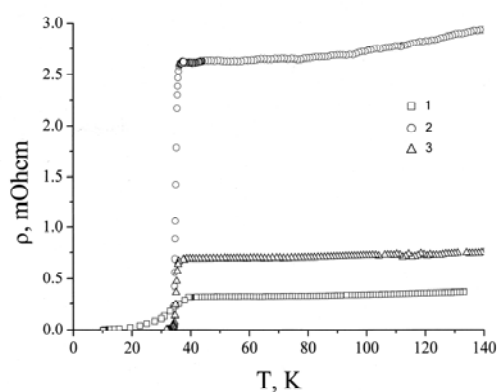


Рис. 7. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления образцов MgB_2 , изготовленных в камерах высокого давления

1 - $35 \cdot 10^2$ МПа; 3 кВт;
 2 - $45 \cdot 10^2$ МПа; 2,8 кВт;
 3 - $45 \cdot 10^2$ МПа; 3 кВт

Второй раздел экспериментальной части диссертации посвящен исследованию материалов на основе композиций с общей формулой неорганическая диэлектрическая связка – шунгит для производства отечественных объемных силовых резисторов для нужд электроэнергетики. В качестве диэлектрической матрицы исследовались: часовьярская глина, кембрийская глина и бой оконного стекла. В качестве углеродсодержащего наполнителя впервые применялся шунгит Зажогинского месторождения. Состав шунгита приведен в табл. 1.

Состав шунгита, % мас.

Таблица 1

C	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	S
28.7	58.0	0.2	4.0	2.4	1.2	0.6	0.2	1.6	1.0

На основе указанных компонентов изготавливались материалы с содержанием проводящей фазы 5, 7, 10 и 15%. После этого измерялась температурная зависимость удельного электрического сопротивления для всех композитов. По результатам этих измерений был выбран композит часовьярская глина – шунгит, как обладающий наилучшими электрическими свойствами. Концентрационная зависимость удельного сопротивления для указанной композиции представлена на рис. 8.

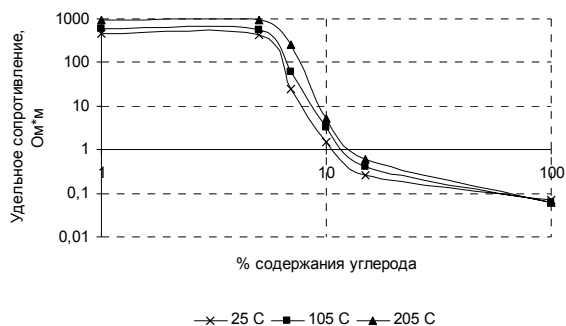


Рис. 8. Концентрационная зависимость удельного электрического сопротивления для композиции часовой глины - шунгит

Но знания электрических характеристик недостаточно для однозначного утверждения о пригодности композиции. Для создания силовых объемных резисторов важными являются еще и тепловые характеристики, такие как теплоемкость (C_p) и коэффициент теплопроводности (λ). Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности представлены на рис. 9 и 10.

Из рис. 9 видно, что увеличение содержания шунгита в композите ведет к росту его теплоемкости. Повышение температуры в исследованном интервале сопровождается увеличением теплоемкости приблизительно на 40 %. (Данные, относящиеся к сапфиру, представлены на рис. 9 в качестве эталонных).

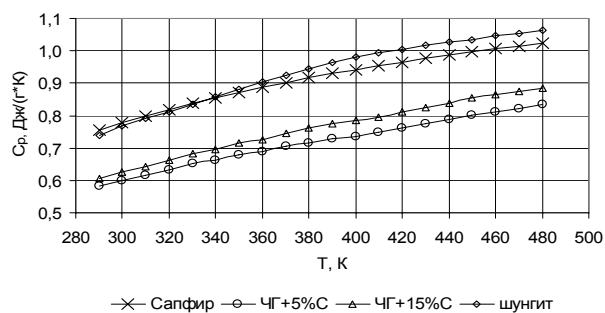


Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости (C_p) композита часовой глины - шунгит

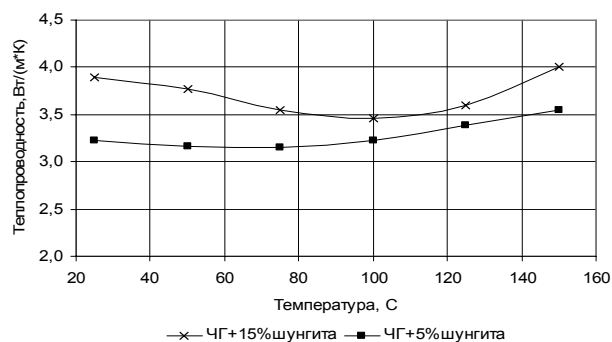


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности композита часовой глины - шунгит

Сопоставляя полученные результаты (рис. 10) с данными по теплопроводности шунгита ($\lambda \approx 5$ Вт/(м·К)), можно отметить, что величина данного параметра снизилась, что объясняется влиянием часовой глины, имеющей $\lambda \approx 1$ Вт/(м·К), на теплопроводность композиционного материала часовой глины - шунгит.

Таким образом, исходя из ранее полученных данных по электрическим характеристикам и учитывая результаты настоящих исследований теплофизических свойств, показавшими возможность регулирования как электрических, так теплофизических параметров композита в зависимости от содержания шунгита, можно рекомендовать материал на основе композиции часовой глины - шунгит для создания объемных силовых резисторов, пригодных для эксплуатации при повышенных температурах.

Основные выводы и результаты работы.

1. Синтезирован иттриевый высокотемпературный сверхпроводник с $T_c \approx 92$ К методом твердофазного синтеза без обжига в среде кислорода. Это значительно упрощает данный метод и позволяет использовать его в лабораторных условиях с включением в учебный процесс.

2. Синтезирован высокотемпературный сверхпроводник на основе Y-Ba-Cu-O методом прямого пропускания тока. Данный новый метод позволяет получать сверхпроводник за более короткое время по сравнению с традиционным способом твердофазного синтеза, что в дальнейшем может быть использовано для промышленного производства.

3. Подтверждена возможность использования электромагнитной энергии сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ) для синтеза иттриевой ВТСП керамики. В случае реализации указанного метода возможен синтез ВТСП, который будет характеризоваться высокой скоростью и малыми энергозатратами по сравнению с традиционными методами нагрева в электрических печах сопротивления.

4. Получены и исследованы новые композиционные материалы на основе иттриевого высокотемпературного сверхпроводника и диэлектрической матрицы, в качестве которой использовался электрокорунд (Al_2O_3) и нитрид алюминия (AlN). Выявлено, что, варьируя концентрацию проводящего наполнителя (сверхпроводника), можно добиться получения материала, обладающего, с одной стороны, высоким удельным электрическим сопротивлением, а с другой - иллюстрирующего наличие эффекта Мейсснера, что позволяет использовать эти материалы в электроэнергетических устройствах, основанных на явлении магнитной левитации. Использование в композиции нитрида алюминия, имеющего высокую теплопроводность, повышает терромагнитную устойчивость композиционного материала.

5. Исследован ряд новых композиционных материалов с общей формулой неорганическая связка – шунгит. В результате исследований выбрана композиция часовьярская глина – шунгит, как обладающая наилучшими электрическими и теплофизическими характеристиками применительно к задаче создания отечественных объемных силовых резисторов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. *Егоров, Н.Ю.* Установка для определения температурной зависимости сопротивления высокотемпературных сверхпроводников / Н.Ю. Егоров, А.Г. Мосейчук // Материалы межвузовской научной конференции “XXX Юбилейная Неделя науки СПбГТУ”. 26.11 – 01.12.2001, Санкт – Петербург. СПб. Изд-во СПбГТУ. - 2002. - С. 16 – 17.

2. *Егоров, Н.Ю.* Температурная зависимость удельного электросопротивления иттриевых высокотемпературных сверхпроводников / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский // Материалы межвузовской научно-технической конференции “XXXII Неделя науки СПбГПУ”. 24 – 29.11.2003, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2004. - С. 45-46.

3. *Егоров, Н.Ю.* О возможности создания объемных керамических резисторов в системе глина-углерод / Э.Б. Волчков, С.В. Вихман, Н.Ю. Егоров и др. // Материалы VIII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”. 26 - 27.05. 2004. Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2004. - С. 231-232.

4. *Егоров, Н.Ю.* Сверхпроводник на основе диборида магния / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян, В.Э. Гасумянц и др. // Труды V-ой Международной конференции “Электротехнические материалы и компоненты”. 20 – 25.09.2004. Крым. Алушта. - С. 189-191.
5. *Егоров, Н.Ю.* О возможности создания объемных керамических резисторов в системе глина-углерод / Н.Ю. Егоров, С.С. Орданьян, Ю.А. Омельченко, Ю.А. Полонский и др. // Труды V-ой Международной конференции “Электротехнические материалы и компоненты” 20 – 25.09.2004. Крым. Алушта. - 2004 - С. 58-60.
6. *Егоров, Н.Ю.* Температурная зависимость удельного сопротивления кандидатного материала для создания резисторов на основе кембрийской глины и шунгита / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, Э.Б. Волчков и др. // Материалы Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов “XXXIII Неделя науки СПбГПУ”. 29.11 – 04.12.2004. Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во Политехнического университета. - 2005. - С. 34-35.
7. *Егоров, Н.Ю.* Влияние исходных компонентов и предварительного обжига их смеси на уплотнение образцов висмутовых ВТСП / Н.Ю. Егоров, В.Э. Кириакиди, Е.В. Карушева, и др. // Материалы Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов “XXXIII Неделя науки СПбГПУ”. 29.11 – 04.12.2004, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во Политехнического университета. - 2005. - С. 37-39.
8. *Егоров, Н.Ю.* Синтез иттриевого высокотемпературного сверхпроводника с использованием электромагнитных полей СВЧ диапазона / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.А. Суворов и др. // Материалы IX Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”. 18-19.05. 2005, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2005. - С. 275-276.
9. *Егоров, Н.Ю.* Композиция стеклобой-шунгит, как материал для создания объемных резисторов / Н.Ю. Егоров, С.В. Вихман, С.С. Орданьян и др. // Материалы IX Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”. 18-19.05. 2005. Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2005. - С. 310.
10. *Егоров, Н.Ю.* Создание объемных силовых резисторов для электроэнергетических агрегатов на основе отечественного сырья / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // Сборник трудов первой Международной научно-практической конференции “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности”. 30.05-02.06.2005, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2005. - С. 265-267.
11. *Егоров, Н.Ю.* Создание объемных силовых резисторов на основе композиции неорганическая связка – шунгит / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // Материалы научно-практической конференции и школы-семинара “Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий”. 16-18.06.2005, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2005. - С. 112-117.

12. *Егоров, Н.Ю.* Синтез иттриевых высокотемпературных сверхпроводников $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,89}$ с $T_c=91$ К без обжига в среде кислорода / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.А. Суворов и др. // *Материалы Всероссийского электротехнического конгресса ВЭЛК-2005 “Электроэнергетика и электротехника в XXI веке”*. 26-30.09.2005, Москва. М.: МЭИ (ТУ). - 2005. – С. 186-188.
13. *Егоров, Н.Ю.* О возможности применения электромагнитной энергии сверхвысококачественного диапазона для синтеза иттриевого высокотемпературного сверхпроводника / Н.Ю. Егоров, В.В. Муравьев, В.Э. Кириакиди и др. // *Материалы Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов “XXXIV Неделя науки СПбГПУ”*. 28.11 – 03.12.2004. Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во Политехнического университета. - 2006. - С. 23-25.
14. *Егоров, Н.Ю.* Температурная зависимость удельного сопротивления композиции нешамотизированная кембрийская глина – шунгит / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // *Труды четвертой Международной научно-технической конференции “Электрическая изоляция - 2006”*. 16-19.05.2006, Санкт-Петербург. СПб.: Изд-во Политехнического университета. - 2006. - С. 112-113.
15. *Егоров, Н.Ю.* Теплоемкость композита глина – шунгит / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // *Труды четвертой Международной научно-технической конференции “Электрическая изоляция - 2006”*. 16-19.05.2006. Санкт-Петербург. СПб.: Изд-во Политехнического университета. - 2006. - С. 114-115.
16. *Егоров, Н.Ю.* Применение теории перколяции для расчета температурной зависимости удельного сопротивления композиции кембрийская глина – шунгит / Н.Ю. Егоров // *Материалы X Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы “Фундаментальные исследования в технических университетах”*. 18-19.05. 2006, Санкт – Петербург. СПб.: Изд-во СПбГПУ. - 2006. - С. 347-348.
17. *Егоров, Н.Ю.* Теплоемкость шунгита / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // *Труды XI-ой Международной конференции “Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты”*. 18-23.09.2006. Крым, Алушта. М.: МЭИ (ТУ). - 2006. - С. 23-24.
18. *Егоров, Н.Ю.* Материал для объемных силовых резисторов на основе композиции неорганическая связка - шунгит / Н.Ю. Егоров, С.С. Орданьян, Ю.А. Полонский и др. // *Научно-технические ведомости СПбГТУ*. - 2006 - № 4. - С. 113-119.
19. *Егоров, Н.Ю.* Применение теории перколяции для расчета удельного сопротивления композита кембрийская глина – шунгит / Н.Ю. Егоров // *Труды СПбГТУ: Электроэнергетическое оборудование: надежность и безопасность*. - 2006. - № 501. - С. 84 – 88.
20. *Егоров, Н.Ю.* Теплофизические свойства композиционного материала для силовых резисторов на основе часовьярской глины и шунгита / Н.Ю. Егоров, Ю.А. Полонский, С.С. Орданьян и др. // *Электротехника*. - 2007. - № 3. - С. 38-42.