

доц. гхн инж. ВЛАДИМИР СТОЯНОВ КОЖУХАРОВ

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ

София, 2004

В учебника са разгледани нетрадиционните методи за високотемпературен синтез на материали. Той дава възможност на студентите, да се запознаят с класификацията на високотемпературните процеси и принципите, залегнали в съответния метод на всички по-важни високотемпературни методи, различаващи се от традиционните. По същество, това са прогресивни техники, които могат да се използват за синтез на материали от газова, течна или твърда фаза т.е. материали от широк диапазон и за различни цели (наноматериали, високодисперсни прахове, прахове с регулируема геометрия, тънки слоеве и филми, защитни и термични покрития, нишки и световоди, монокристали и обемни образци и много други). Накратко, разглежданите методи са: газопламъчни, плазмени методи, високотемпературно аморфизирание, парофазно отлагане и високотемпературна пиролиза, лазерни-, йони- и електронно-лъчеви техники, израстване на монокристали, високотемпературни спойки, високотемпературен каталитичен синтез, комбинирани техники и методи за синтез на наноразмерни материали.

Учебникът дава знания за основните принципи на високо-температурните процеси, концепциите и описание на същността на методите за синтез на редица стъкловидни, керамични, метални, композиционни материали, както и неорганични покрития, тънки филми и спойки. Описани са и някои други нетрадиционни методи за синтез. Учебникът позволява отделни части (глави) от него да се доразвият и да се четат “модулно” с определен акцент, според нуждите на конкретни инженерни специалности. Той е предназначен за широк кръг от читатели: студенти, докторанти, инженери, научни сътрудници, изучаващи и занимаващи се по проблемите на синтеза на авангардни материали в съвременното материалознание. Учебникът представлява интерес и за инженерно-техническите кадри от практиката, предимно тези заети в съвременните гъвкави и бъдещите авангардни, наукоемки производства.

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ

учебник, първо издание

автор – доц. дхн инж. Владимир Стоянов Кожухаров ©

рецензент – проф. д-р инж. Светла Н. Райчева

Препоръчано от Министерството на Образованието и Науката
в качеството на учебник за обучение на студенти

ISBN 954-8954-44-3

Предпечатна подготовка – УКЦ при ХТМУ

Издател – ХТМУ – София

СЪДЪРЖАНИЕ

ПРЕДГОВОР

ГЛАВА I

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАСИФИКАЦИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ

И МЕТОДИТЕ ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН СИНТЕЗ9

1. ВЪВЕДЕНИЕ ВЪВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИТЕ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ.....9

1.1. Връзка с другите дисциплини в областта на „Материалознанието“9

1.2. Класификация на материалите и изходните фази за синтез 11

1.3. Характерни особености на трите изходни фази 16

1.4. Високотемпературни фазови диаграми и обекти на синтез.....18

2. ТЕРМОДИНАМИКА НА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИТЕ ПРОЦЕСИ23

2.1. Корелационна зависимост на подбрани термодинамични параметри23

2.1.1. Енергия на Гибс.....23

2.1.2. Енталпия и топлина на образуване24

2.1.3. Ентропия28

3. ПОВЪРХНОСТНИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ ПРОЦЕСИ.....30

3.1. Взаимодействие на лъченията със материята30

3.2. Специфика и корелация на високотемпературните методи35

ГЛАВА II

НЕВЪЛНОВИ МЕТОДИ ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН СИНТЕЗ.....39

1. ЕЛЕКТРОСЪПРОТИВИТЕЛНИ МЕТОДИ39

1.1. Методи, използващи съпротивителни нагревателни уреди39

1.2. Високочестотни индукционни пещи44

2. ГАЗОПЛАМЪЧНИ МЕТОДИ46

2.1. Газопламъчно напластяване46

2.2. Детонационно напластяване50

2.3. Искрогъгово напластяване51

3. ПЛАЗМЕНИ МЕТОДИ52

3.1. Плазма и нейната характеристика52

3.2. Кратка характеристика на плазмохимичните процеси54

3.3. Кинетика на плазмохимичните процеси.....55

3.4. Плазмени генератори56

4. ЕЛЕКТРОДЪГОВО ТОПЕНЕ	62
4.1. Специфика на метода	62
4.2. Вакуумни дъгови електропечи	63
4.2.1. Топене с консумативни електроди	63
4.3. Електронно-лъчево капково топене	65
5. МЕТОДИ ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНО АМОРФИЗИРАНЕ	67
5.1. Принципни основи на процесите при свърх бързо охлаждане	67
 ГЛАВА III	
СИНТЕЗ ОТ ГАЗОВА И ТЕЧНА ФАЗА	75
1. СИНТЕЗ ОТ ГАЗОВА ФАЗА (ПАРОФАЗНО ОТЛАГАНЕ)	75
1.1. Основни принципи на парофазния синтез	75
1.2. Модификации на парофазовото отлагане	77
1.3. Схеми на процесите при външно и вътрешно парофазно окисление	79
1.4. Метод на аксиално парово отлагане	82
1.5. Синтез на плътни образци от газова фаза	83
1.6. Синтез на прахове от газова фаза	84
2. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА ПИРОЛИЗА	88
2.1. Метод на разпръсквателната (спрей) пиролиза	88
2.2. Приготвяне на разтворите за разпръскване	91
2.3. Етап на атомизиране и получаване на аерозолната фаза	92
2.4. Процес на термализация	94
2.5. Електростатична спрей пиролиза	97
2.6. Морфология на частиците, получени чрез спрей пиролиза	97
2.7. Лазерно асистирана аерозолна пиролиза	99
2.8. Плазмено асистирана пиролиза	101
 ГЛАВА IV	
ЛЪЧЕВИ ТЕХНИКИ ЗА СИНТЕЗ	102
1. ЛАЗЕРНОЛЪЧЕВИ МЕТОДИ ЗА ПОВЪРХНОСТНО ТРЕТИРАНЕ	102
1.1. Лазерна абсорбция	102
1.2. Лазерно маркиране и гравирание (декориране)	103
1.3. Лазерна аблация на тънки филми	110
1.4. Лазерно повърхностно глазиране	112
2. ЛАЗЕРНОЛЪЧЕВИ МЕТОДИ ЗА ОБЕМНО ТРЕТИРАНЕ	113
2.1. Лазерно обемно третиране	113
2.2. Лазерен синтез на тънки филми и структури	114
2.3. Лазерно топене и изпаряване	117
2.4. Лазерно заваряване	123
2.5. Пробиване на отвори и лазерно рязане на материали	125
2.6. Обемна термообработка на материали	129

3. ЕЛЕКТРОННОЛЪЧЕВИ ТЕХНИКИ	130
3.1. Източници за получаване на електронни емисии	131
3.2. Повърхностна електронно лъчева обработка на материали	134
3.3. Електроннолъчев синтез на тънки филми.....	135
4. ЙОННОЛЪЧЕВИ ТЕХНИКИ	136
4.1. Взаимодействие на йоните с веществото	136
4.2. Йонни източници	139
4.2.1. Газово - поледи и плазмени излъчватели	139
4.2.2. Течнометални йонни излъчватели.....	143
4.2.3. Твърдоелектролитни йонни източници	144
4.3. Приложение на електронно- и йоннолъчевите прибори.....	146
ГЛАВА V	
МЕТОДИ ЗА ИЗРАСТВАНЕ НА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ МОНОКРИСТАЛИ	147
1. ИЗРАСТВАНЕ НА МОНОКРИСТАЛИ ОТ СТОПИЛКА.....	147
1.1. Процеси на израстване от стопилка	147
1.2. Физико-химични основи и контрол на израстването на монокристали от стопилка	148
1.3. Класификация на методите за получаване на монокристални образци.....	151
1.4. Израстване на монокристали от стопилка	152
1.4.1. Метод на градиентната температура (метод на Таман - Бриджман)	152
1.4.2. Метод на изтегляне от стопилка (Метод на Чохралски)	153
1.4.3. Филерно изтегляне от стопилка	157
1.4.4. Метод на топене в пламък (Метод на Verneuil)	158
1.4.5. Други специфични методи	161
2. ИЗРАСТВАНЕ НА МОНОКРИСТАЛИ НЕ ОТ СТОПИЛКА.....	164
2.1. Флюсов метод	164
2.2. Метод на изтегляне от разтвор чрез горно потапяне на зародиша (TSSG)	165
2.3. Кристален растеж от високотемпературни разтвори чрез тиглово- ротационна техника (ACRT)	166
2.4. Метод за израстване на монокристали при високи налягания.....	169
2.5. Метод на хидротермалния синтез	170
2.6. Метод на израстване от парова фаза	172
2.6.1. Метод на парофазово отлагане на монокристали (Метод на Фритч)	172
2.6.2. Метод на химично парофазово отлагане на кристални слоеве.....	173

ГЛАВА VI

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ СПОЙКИ И

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН САМОРАЗПРОСТРАНЯВАЩ СЕ СИНТЕЗ 175

1. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН САМОРАЗПРОСТРАНЯВАЩ СЕ СИНТЕЗ 175

1.1. Основи на метода 175

1.2. Приложение на ВТСС при спояване 177

1.3. Производство на тръби по метода на ВТСС 180

1.4. Приложение на ВТСС за топлинно-пресова обработка 181

1.5. Приложение на ВТСС за получаване на съединения 184

2. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНО СПОЯВАНЕ НА ДИЕЛЕКТРИК С МЕТАЛ 188

2.1. Кратки физикохимични основи на процеса 188

2.2. Система „течно-твърдо тяло“ 188

2.3. Система „твърдо тяло-твърдо тяло“ 190

2.4. Междофазово свързване 190

2.4.1. Реакции между метали и неметали 191

ГЛАВА VII

ДРУГИ СПЕЦИФИЧНИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ МЕТОДИ 195

1. КОМБИНИРАНИ ТЕХНИКИ 195

1.1. Въведение 195

1.2. Плазмено стимулиран химичен парофазов синтез 195

1.3. Плазмено-йонно имплантиране 199

1.4. Лазерно-микровълнова техника 200

1.5. Други лазерно-хибридни методи 202

2. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН КАТАЛИТИЧЕН СИНТЕЗ 205

2.1. Йонна проводимост при твърдите тела 205

2.2. Електрокаталитична работа 207

2.2.1. Твърдоокисни електролитни клетки 207

3. СИНТЕЗ НА НАНОРАЗМЕРНИ МАТЕРИАЛИ 215

3.1. Въведение 215

3.2. Фотолитографски техники 216

3.2.1. Класически фотолитографски техники 217

3.2.2. Съвременни фотолитографски техники 219

3.3. Синтез на наноструктурни материали 220

3.3.1. Физични методи 221

3.3.2. Химични методи 223

3.3.3. Други методи 226

ОБОБЩЕНИЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА СИНТЕЗ 229

ЛИТЕРАТУРА 234

ПРЕДГОВОР

Човекът, в неговия стремеж към съвършенство, използвайки знанията на предишните поколения, се стреми към един непрекъснат прогрес в областта на материалознанието. Материалите могат да бъдат природни и синтетични. Настоящият учебник има за цел да даде знания, относно методите за високотемпературен синтез, на широка гама синтетични материали. В съвременното материалознание, методите за синтез са изключително важни. Те са отправната точка и точният избор на метод е изключително важен. В зависимост от метода на синтез едно и също вещество може да притежава различна макро- или микроструктура. Различната структура от своя страна, предопределя специфичните свойства на материала.

До този момент у нас липсва учебник и обобщена литература на български език, разглеждащ методите за високотемпературен синтез на материали или тяхното високотемпературно модифициране. В общите курсове по материалознание и в технологическите дисциплини обикновено се разглеждат специфични аспекти на традиционните методи за синтез. В този контекст, настоящият учебник би следвало да се използва като учебно пособие, запълващо тази празнина. В него се акцентира върху съвременните нетрадиционни методи за високотемпературен синтез на материали. Това са главно прогресивни и пазарно адаптивни техники, които се използват за синтез на широк кръг синтетични материали от газова, течна или твърда фаза.

В първата глава на достъпна форма е дадена обща класификация на материалите и методите за високотемпературен синтез. Това е направено от съвременна гледна точка и актуална систематизация на изходните състояния за синтез на твърдотелни материали, в зависимост от природата на дисперсната фаза и от характера на дисперсната среда. Разгледано е взаимодействието между лъченията и материята, като са сравнени възможностите за концентриране на енергията и к.п.д. на подбрани източници за високотемпературен синтез.

В глава втора са разгледани т.н. “невълнови методи” (съпротивителни, газопламъчни, искродъговите, плазмени, електродъгови и високотемпературното аморфизирание). Глава трета се проследяват характеристиките на методите при парофазно отлагане и високотемпературна пиролиза. Специално внимание, в глава четвърта, е обърнато на лъчевите (лазерни, електронни, йонни) техники, както за обемно, така и за повърхностно високотемпературно третиране и модифициране.

Глава пета са описани методите за високотемпературно израстване на монокристали. Разгледани са всички по-важни методи за високотемпературен растеж, като е акцентирано върху положителните и отрицателните страни на съответните методи. Глава шеста е посветена на метода за високотемпературен саморазпространяващ се синтез и високотемпературните спойки при материалите. Глава седма е с акцент върху редица комбинирани техники, високотемпературната катализа и твърдоокисните горивни клетки, както и методите за синтез на наноразмерни материали и елементи.

Въпросите са разгледани в следната последователност: теоретична постановка и специфика на метода, схема и описание на специфичната техника за прилагане на метода, специфика на продуктите от съответния метод, преимущества и недостатъци. За удобство на места с *курсив* е дадено кратко описание на използваните научни термини.

Накрая, в резюмирана форма е даден принципът на всички, по-важни методи за нанасяне на праховидни материали, методите за синтез от течна и газова фаза, високотемпературно отгряване и топене на материалите, високотемпературно горене, изпарение на материята и отлагане, както и методите за израстване на високотемпературни монокристали. На отделна фигура, представляваща диаграма “налягане-температура”, са подредени всички по-важни съвременни техники за получаване на материали. Това е направено за бърза ориентация и за удобство на читателя.

С надеждата, че учебникът ще помогне на читателя за неговото професионално израстване, авторът очаква препоръки и забележки за едно по-добро второ издание.

София, април 2004

В. Кожухаров

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАСИФИКАЦИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ И МЕТОДИТЕ ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН СИНТЕЗ

1. ВЪВЕДЕНИЕ ВЪВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИТЕ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ

1.1. Връзка с другите дисциплини в областта на “Материалознанието”

За по-доброто усвояване на учебния материал следва да се подчертае връзката на настоящият лекционен курс с другите дисциплини в областта на материалознанието. Това е продиктувано от убеждението че студентите по време на своето следване получават знания от редица дисциплини, без обаче да имат поглед за тяхната взаимовръзка.

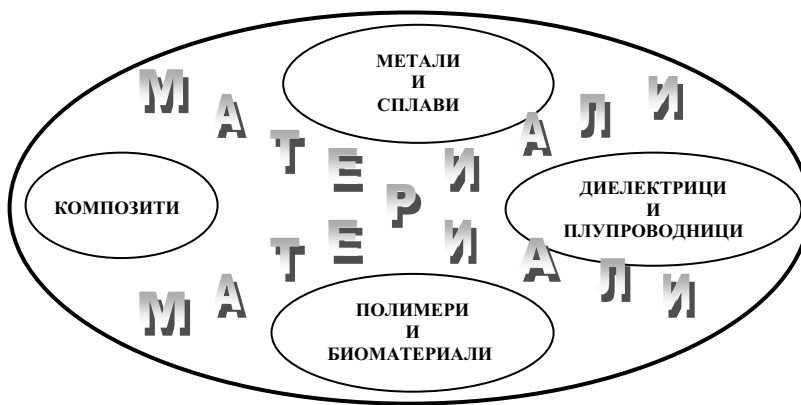
Рождената дата на материалознанието може да се счита, че е преди около 2 милиона години (период ранен палеолит – началото на Каменната ера); тогава, когато човекът за първи път започва да изработва сечива от камък, който е един типичен силикатен материал, свързани с кости на мастодонти (Чилак, Горна Лоара) [1].

Понастоящем, съвременното материалознание има значителен принос за повишаване качеството на живот на обществото. Без съмнение, новите материали и методите за тяхното получаване са водещи и имат висок принос в тази насока. Най-общо, материалите могат да се класифицират в четири основни научни направления, както следва:

- i) метали и сплави,**
- ii) диелектрици и полупроводници,**
- iii) полимери и биоматериали и**
- iv) композити.**

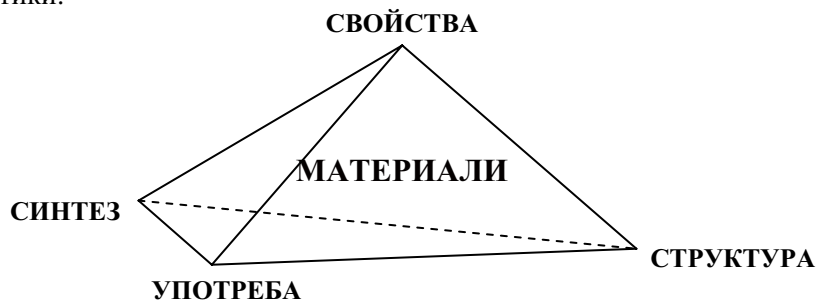
Тяхната основна класификация и зависимост е представена на фигура 1.1. Добре известно е, че главният акцент в материалознанието е да се изследват материалите по отношение на тяхната **структура (S – structure), свойства (P – properties), получаване, т.е. синтез (P – processing) и приложение (P – performance)**. Структурата и свойствата на материалите зависят главно от строежа на изграждащите ги атоми. От друга страна, атомите или молекулите, изграждащи даден материал, зависят от състава. При един и

същи състав обаче, в зависимост от метода на получаване, може да се получи специфично структуриране. Това специфично структуриране води до промяна на свойствата и оттук до използването на материала за дадена цел. Съществен акцент е изследването на взаимовръзката и влиянието на всеки един от тези фактори върху крайните експлоатационни характеристики на материала. От горните постановки, последните три **Р:Р:Р**-та имат съществена важност. Накратко това е илюстрирано на фигура 1.2. Условно може да се счита, че водещият фактор е използвания метод или начина на синтез т.е. технологията за получаване на даден материал.



Фиг. 1.1 Основна класификация на материалите

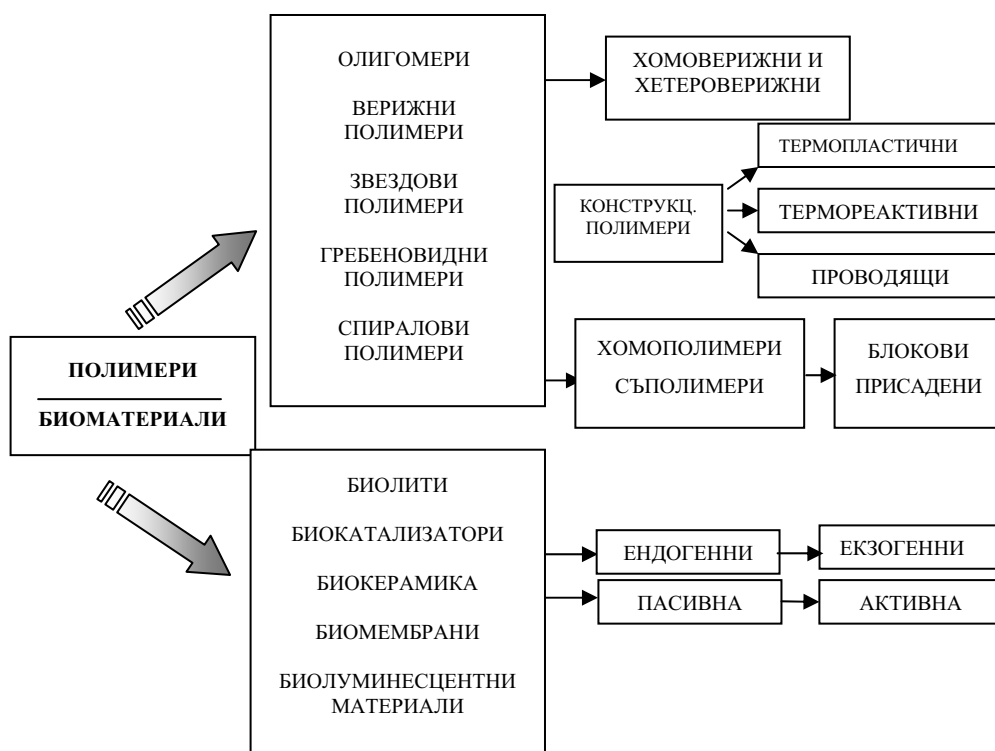
Почти във всеки лекционен курс на основите на материалознанието [2,3] се разглеждат редица специфични въпроси относно строежа и дефектите на материята, фазовите диаграми на равновесие и съответните свойства на материалите. Индиректно се подразбира тяхното предназначение или насока за практическо приложение, съобразно експлоатационните им характеристики.



Фиг. 1.2 Взаимодействие между методите за синтез, структура, свойства и употреба (приложение) на материалите [4,5]

1.2. Класификация на материалите и изходните фази за синтез

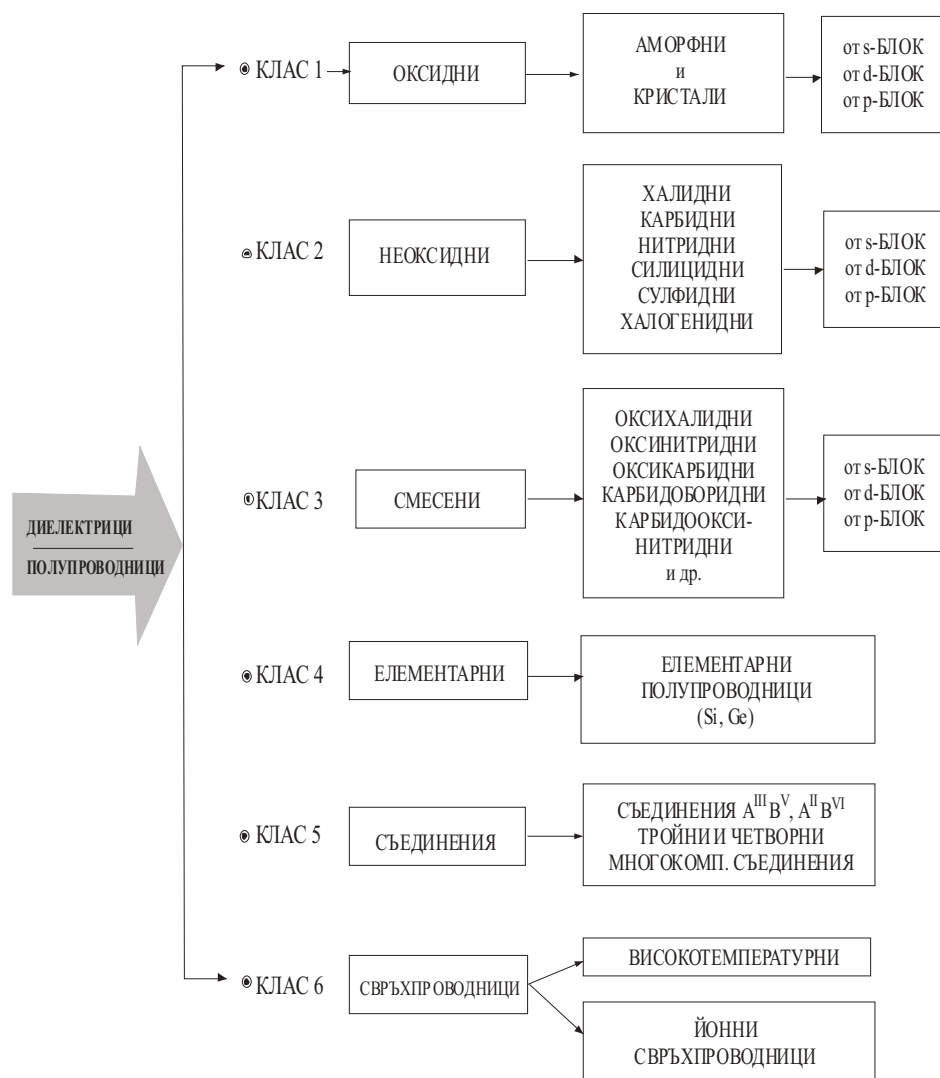
Освен основната класификация на материалите, представена на фигура 1.1 класовете на **неметалните материали** (полимери и биоматериали и диелектрици и полупроводници) могат да се представят съответно на фигура 1.3 и фигура 1.4. Тъй като настоящата дисциплина има за цел методите за високотемпературен синтез, то обект на разглеждане ще бъдат предимно методите за синтез на диелектрици и полупроводници. Разбира се, рязка граница не може да се постави и част от методите, обект на дискусия по-долу, могат да се използват и за синтез на метали и сплави, подбрани полимери и редица композити.



Фиг. 1.3 Разпределение по класове на органичните материали

Неорганичните неметални материали са предимно обект на високотемпературен синтез. Те могат да се разделят на 6 основни класа, както е илюстрирано на фигура 1.4. Огромен клас са оксидните материали, които представляват интерес за редица индустрии като стъкларската, керамичната, оптическата, оптико-комуникационната и др. Неоксидните увеличават практическата изгода от синтеза на специални материали, а

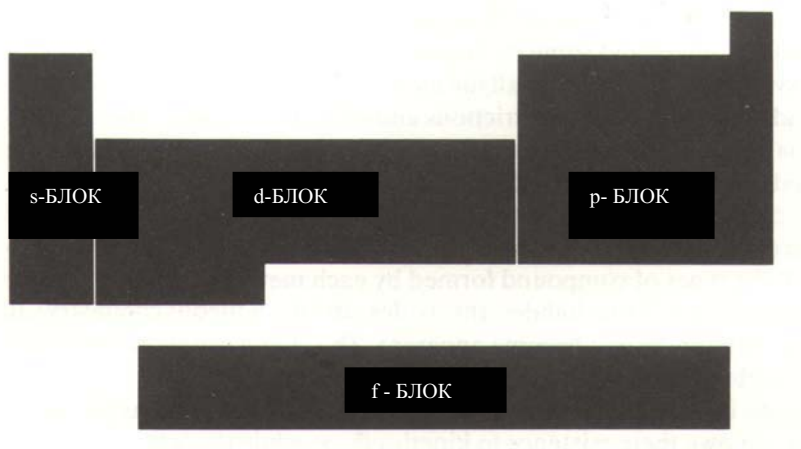
смесените, притежават важни подобрени свойства, например по отношение на механична якост, високотемпературна устойчивост и др.



Фиг. 1.4 Разпределение по класове на неорганичните неметални материали

Клас 4 и клас 5 са интересни предимно за полупроводниковата индустрия (микро- и нано-електроника). Тези класове материали също могат да бъдат аморфни или кристални, в зависимост от метода на синтез. В следващите няколко години се очаква рязко повишаване на интереса към елементарните съединения. Например, за получаването на нанотръбички от въглерод с цел различно приложение. Свръхпроводниковите материали са също един нов обещаващ клас с приложение в космическата техника, електрониката, енергетиката и транспорта. Освен високотемпературните и йонни свръхпроводници, както е посочено по-долу, интерес за високотемпературен синтез представляват и смесените (електрон-йонни) проводници. Те са надеждни за високотемпературни индустриални процеси като йонни плътни неорганични мембрани, с цел приложение като катоди за твърдо-оксидните горивни клетки (ТОГК), работещи при $800 - 900^{\circ}\text{C}$ и др.

Следователно, трудно е да се представи пълна класификация на материалите, представляващи интерес за високотемпературен синтез. Обект на синтез могат да бъдат и редица композити с предназначение за аеронавтиката и самолетостроенето. Една голяма част от тези материали, освен високотемпературна корозионна устойчивост, притежават и интересни якостни, оптични и други (например “хибридни или смесени”) свойства, като акустооптични, електрооптични, термомеханични, термохимични и др.



Фиг. 1.5 Квантова блок-схема на разпределение на елементите на основа на периодичната система [6]

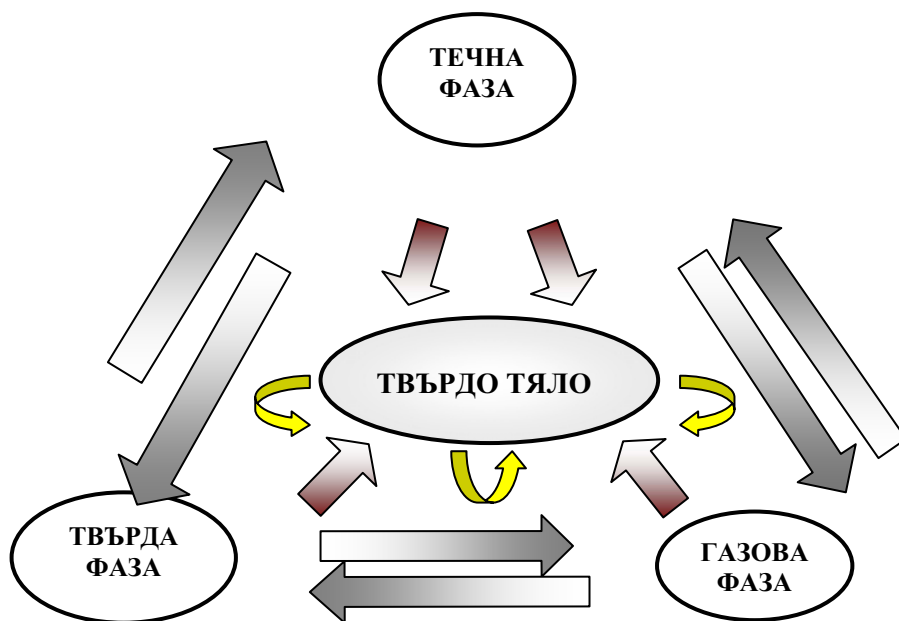
От друга страна, имайки предвид агрегатното състояние (фазата) на изходните материали или прекурсори, методите за синтез на материалите могат да се разделят на три основни групи, а именно синтез от:

- i) газово-смесена фаза (G – gas),
- ii) течна фаза (L – liquid) и от
- iii) твърдотелна фаза (SS – solid state).

В областта на съвременното материалознание, и по-специално в керамичната технология получаването на материали от твърда фаза (твърдо-фазово спичане или синтероване) е доминиращо. Налице е значителен прогрес в теоретично, изследователско и приложно отношение. Без да се пренебрегват успехите постигнати в тази област, вниманието би следвало да се концентрира върху другите два способа: синтеза от газова и течна фаза [7-8]. Без съмнение. синтезът от газово-смесена фаза е прогресивен, тъй като много авангардни материали във вид на прах и тънки слоеве могат да се получат, например прилагайки химичен парофазов синтез (CVD – chemical vapour depotion), модифициран химичен парофазов синтез (MCVD – modified chemical vapour deposition), химичен парофазов синтез от метални алкохолати (MOCVD – metal oxide chemical vapour deposition), електрохимичен парофазов синтез (ECVD – electrochemical vapour deposition) лазерно асистиран химичен парофазов синтез (LCVD – laser chemical vapour deposition), плазмено стимулирано химическо отлагане от парова фаза (PECVD – plasma enchanse chemical vapour deposition) и други парофазови технологии. Специално внимание е отделено на авангардната лазерно-лъчева технология, където процесите на отлагане, ецване, синтез, дотиране, окисление и редукция са широко застъпени при използването на прекурсори, както от газова, така и от течна фаза. *Прекурсор, това е изходен реагент, предимно в газова или течна фаза, използващ се за синтеза на дадено твърдо тяло (филм, прах или монолитен образец).* В бъдеще се очаква един процес на ренесанс на парофазните методи, като се има в предвид стратегията за развитие и насоките на синтез на наноразмерни материали и тънки филми за нуждите на нанотехнологията [9,10].

Разбира се, горните три основни изходни състояния не са доминиращи при методите на синтез. В зависимост от природата на дисперсната фаза и от характера на дисперсната среда, като се изхожда от трите основни състояния (**газова, течна и твърда фаза**) бихме могли да получим следните дисперсни състояния: течност/газ (аерозол), газ/течност (пяна), течност/твърда фаза (твърда емулсия), твърда фаза/течност (суспензия), твърда фаза/ газ (аерозол на твърди частици) и газ / твърда фаза (твърда пяна). Където *дисперсна фаза, това е разтвореното или диспергираното вещество в дадена дисперсна среда; дисперсна среда, това е средата, в която е диспергирано вещество. На практика се получава колоиден разтвор.*

Съответно, *аерозол е фино диспергиране на микроскопични течни частици (капчици) в газ; пяна, това е колоидна дисперсия на газ в течност; емулсия, това е колоиден разтвор, в който дисперсната фаза се състои от малки капчици течност и суспензия е всяка двуфазна система, която се състои от много малки твърди частици или течни капчици, разпределени във флуидна дисперсна среда, твърда пяна – това е дисперсия на газ в твърда фаза, твърда емулсия – това е диспергиране на твърда фаза в газ.*



Фиг. 1.6 Систематизация на изходните състояния за синтез на твърдотелни материали в зависимост от природата на дисперсната фаза и от характера на дисперсната среда [8,11]

Тези интересни междинни взаимодействия между трите основни състояния са илюстрирани на фигура 1.6. Както се вижда, възможно е получаването на твърдотелни материали (в обем, прахове, слоеве или тънки филми), изхождайки директно от монофаза например само от газова, твърдотелна или течна. Следователно, съществува голямо многообразие за синтез не само на различни видове материали (фигура 1.4), но и ако се изхожда от съответните дисперсни състояния на трите основни фази.

1.3. Характерни особености на трите изходни фази

С изключение на редица химични съединения, които при нагряване в твърдо състояние дисоциират, т.е. те се топят инконгруентно (*това е съединение, претърпяващо термична дисоциация (разлагане) на течна фаза с друг състав и нова твърда фаза.*), като са неустойчиви при по-ниски температури и се разлагат под температурата на топене; голяма част от химическите съединения, могат обратимо да преминават в твърдо, течна и газообразно състояние. Тези обратими процеси се използват при преработка на материалите и затова във връзка с различните методи и технологии на синтез, обработка и модифициране, е необходимо да се познават характерните особености на трите агрегатни състояния. Данни за законите, описващи процесите в тези три основни състояния могат да се намерят в [12].

Известно е, че състоянието на идеалния газ се описва с уравнението на Клапейрон-Менделеев,

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

съгласно което произведението на обема V на n киломола газ и налягането p е пропорционално на произведението на абсолютната температура T и универсалната газова константа R .

Газовете при високи температури и ниски налягания се характеризират с изключително висок безпорядък. В един идеален газ, молекулите се движат независимо една от друга и взаимодействията между тях биха могли да се пренебрегнат, както и съответния обем на частиците, намиращи се на големи разстояния помежду им. Енергията на такава система е просто сума от енергиите на индивидуалните молекули т.е. техните кинетични енергии на преместване. В газовете е възможно групиране на отделни атоми или молекули. При удар с други атоми или молекули, поради ниската плътност на материята и слабата сила на връзката, тези групи бързо се разрушават. Поради тази причина газовете се характеризират с високо ниво на хаоса на разположението на градивните елементи и вътрешното налягане при тях е нищожно ($P \rightarrow 0$ и $V \rightarrow \infty$).

При течностите, аналогично на газовете, атомите и молекулите във всеки момент са разположени хаотично. Тъй като обаче, вътрешното налягане на течностите е много високо и силите на връзките са значителни, налице е близък порядък. Близкият порядък е характерен и за стъкловидното състояние, което енергетично е междинно между дадена стопилка (течност) и съответната кристална структура. Следователно близкият порядък е наличие на известна подреденост на най-близките градивни единици, спрямо произволно избран атом или структурен полиедър. Плътността е висока и тъй като средните разстояния между съседните атоми почти е идентична с тези на кристалните аналози, то тези две състояния се наричат кондензирани.

От друга страна, при един идеален кристал, структурата му се характеризира с висока подреденост (далечен порядък) и поради тази причина при кристалите кинетичните енергии на преместване се пренебрегват. Атомите или йоните, изграждащи кристала вибрират около техните равновесни състояния т.е. притежават характеристични фононни трептения. *Фонон това е квантът топлинна енергия, свързан с трептения в кристалната решетка. Ако ν е честотата на трептене, големината на фонона е $h\nu$, където h е константата на Планк.*

Известно е, че атомите или йоните, т.е. градивните елементи на решетката, се придържат чрез силни междоатомни или междуйонни сили и взаимодействия. Те зависят от редица термодинамични параметри, от които най-съществена е температурата. В този случай, статистическата сума или функцията на разпределение Z , може да се изрази от закона на Максвел-Болцман. Този закон се отнася до разпределението на частиците (молекули, атоми, йони в кристалната решетка) в една система, съответно по техните енергии ($E_p + E_k$), но за идеален газ – само кинетична енергия.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} = \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} = \frac{e^{nh\nu/kT}}{Z}, \quad (1.2)$$

респективно

$$Z = \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (1.3)$$

където h е константата на Планк,
 ν – честота на трептене,
 k – Болцманова константа,
 n – брой частици.

Функцията Z се отнася до единична молекула (атом) движеща се в единица обем – V , а n – брой на атомите (молекулите).

При течностите силите на свързване са достатъчни за да доведат до едно кондензирано състояние, но те не са достатъчни да ограничат движението на индивидуалните молекули. Повишавайки температурата, т.е. вътрешната енергия на системата и термичното движение на молекулите, се повишава безпорядъка, без обаче да се постигне изцяло разграждането на течностната структура. Целта на теорията на течностите е да анализира прехода между течност - газ, течност - твърдо тяло, да разглежда термодинамичните свойства, стабилността и структурата на течностите, като функция от вида и размера на молекулите и наличните сили между тях [13]. За да се разбере теорията на течностите от количествена гледна точка, следните

четири теории имат отношение при изучаване на течностното състояние, а именно:

- (i) Теория на ван дер Валсовото приближение,
 - (ii) Клетъчна теория
 - (iii) Теория на Ваканциите (дупките) и
 - (iv) Теория и метод на Функциите на Радиално Разпределение.
- Тези теории са представени и дискутирани накратко в [8,14].

Следователно, междуатомните и междумолекулните връзки, съществуват в кристалите, при преминаване в течно състояние претърпяват значително по-малки изменения от тези, които се получават при високи температури на изпаряване. От изложеното следва, че и в трите агрегатни състояния (фази) атомите или съответно молекулите са подвижни. Налице са сложни дифузионни процеси, като енергията на системата и скоростта на движение на частиците се увеличава с повишаване на температурата.

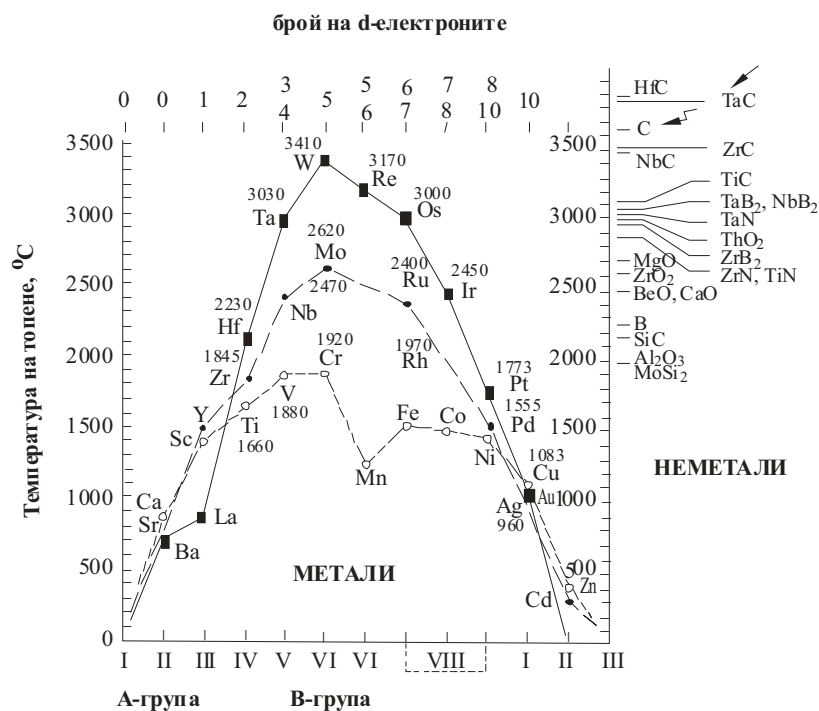
1.4. Високотемпературни фазови диаграми и обекти на синтез

Съвсем условно, в зависимост от температурата на топене, материалите могат да се разделят на три основни класа: **нискотемпературни** (НТ) до 250°C, **средно температурни** (СТ) до 1000°C и **високотемпературни** (ВТ) над 1000°C. Съгласно [15] например композитните материали, намиращи приложение в космическата техника, могат да се класифицират съобразно характеристиките на техния производствен процес. Използвайки горната класификация е видно, че полимерите като полиметилметакрилат, поливинил, полиетилентерефталат и въглерод-полимерно матричните композити (епоксидни, полиамидни, термопластични) са стабилни до 250°C, т.е. те са типични нискотемпературни материали.

Голяма серия от металите като олово, бисмут, магнезий, алуминий, както и метал-матричните композити на алуминиева и титанова матрица (C/Al, SiC/Al, SiC/Ti) са ситуирани в диапазона от 250°C до 1000°C. В тази температурна област се намират и голяма част от стъклата и стъкломатричните композити като C/стъкло, SiC/стъкло на боросиликатна основа и SiC/литиевоалумосиликатна матрица. Следователно, те спадат към класа на среднотемпературните материали.

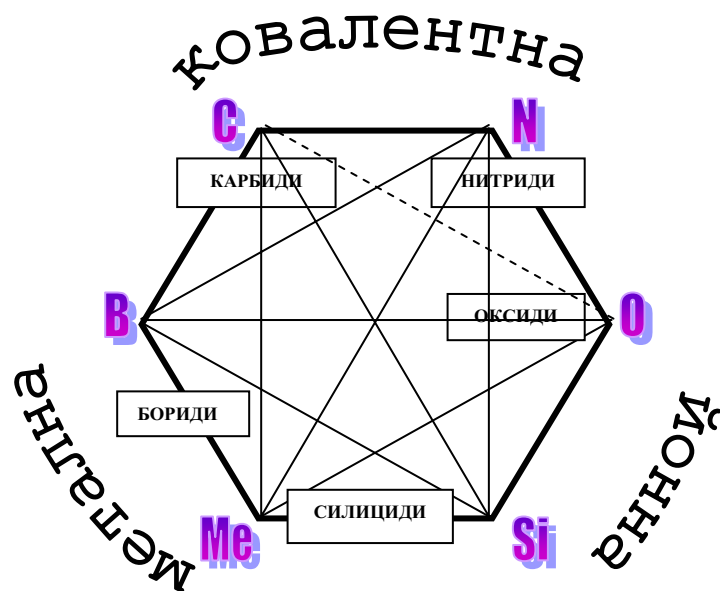
Високотемпературните материали са тези, които не се разлагат или топят до 1000°C. Такива са редица оксиди (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO), карбиди (SiC, TiC, ZrC, TaC, HfC), нитриди (ZrN, TiN, TaN), борида (TaB₂, NbB₂, ZrB₂), силициди (MoSi₂) и др. Към този клас спадат и голяма група на керамично – матричните композити като SiC/SiC, C/SiC, C/C и др. От класа на металите най-високотемпературно устойчиви са Cr, Nb, Mo, Ta, Re, W. Разбира се, съществува връзка между начина на свързване (метална, йонна, ковалентна, или смесена), разположението на елементите в периодичната

система, броя и разпределението на електроните и особено – броя на електроните върху най-външните електронни обвивки. Една такава зависимост удачно е илюстрирана на фигура 1.7, валидна за подбрани метали и неметали с температура на топене над 2000°C.



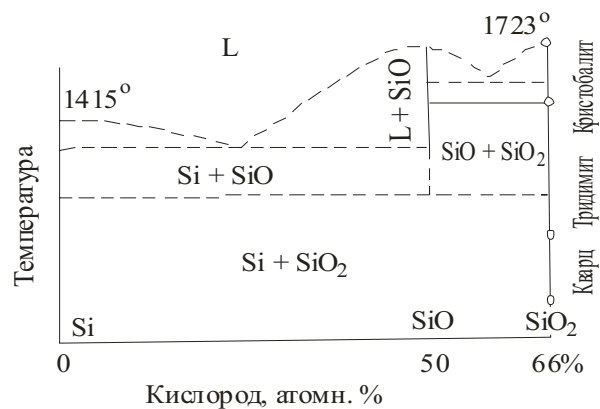
Фиг. 1.7 Зависимост на температурата на топене на подбрани метали, съгласно броя на *d* – елементите и тяхното разположение в Периодичната система, съответно група А и група В; селекция на неметали с температура на топене над 2000°C

От фигура 1.7 е видно, че най-стабилни при високи температури са карбидите, нитридите и боридите. Разбира се те имат ограничението, че лесно се окисляват на въздух и материалите деградират. Следователно, успешно могат да се използват в неокислородна среда, например в космоса. При високи концентрации на кислород, би следвало да се отложи надежден защитен слой с цел увеличаване корозионната им устойчивост. Високотемпературната стабилност зависи от природата на материалите (летливост, парен натиск и др.) или по-точно – от характера на химичната връзка. Тези високотемпературно-устойчиви материали се характеризират със силно ковалентно свързване, така както е показано на фигура 1.8.

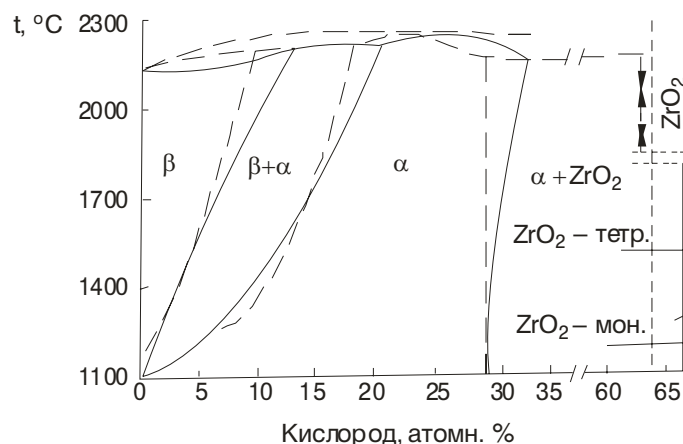


Фиг. 1.8 Разположение на металите (Me), бориди, силициди, оксиди, нитриди и карбиди, в зависимост от характера на химичната връзка

Интересно е да се направи корелация и с някои типични фазови диаграми. Като такива могат да се изберат бинарните системи $\text{Si}-\text{O}_2$, $\text{Zr}-\text{O}_2$ $\text{B}-\text{C}$, важни за практиката и високотемпературната химия. На фигура 1.9 са представени фазовите преходи на системата $\text{Si}-\text{O}_2$ до 66 атомни % кислород.



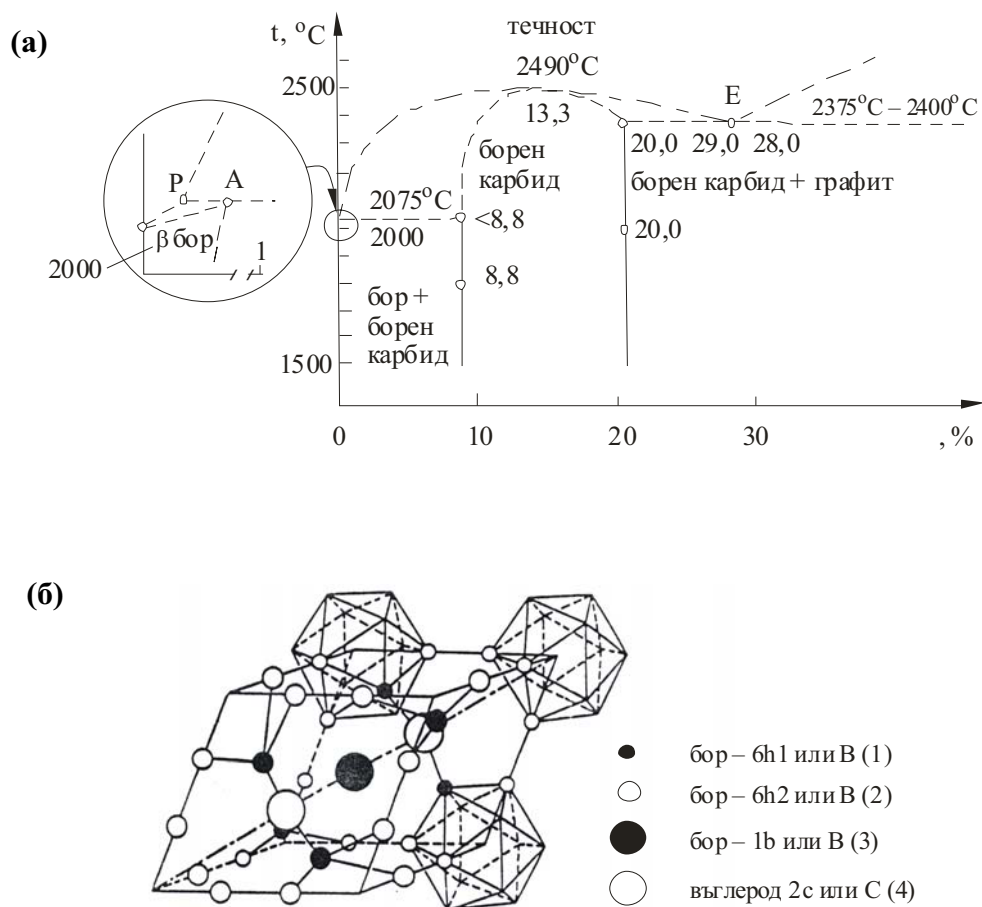
Фиг. 1.9 Фазова диаграма на системата $\text{Si}-\text{SiO}_2$, съгласно [16,17]



Фиг. 1.10 Диаграма на състоянието на системата Zr – O₂ [17]; шрих – линиите съгласно [18,19], а пълтните съгласно [20]

Литвинов и сътрудници са синтезирали SiO по пътя на кондензиране на парите, образувани при реакция $\text{Si} + \text{SiO}_2$, във вакуумна пещ при температури 1420-1500°C [21]. Крислооптичните му параметри съответно са $N_g = 2.15$ и $N_p = 2.06$ като съединението е неустойчиво при ниски температури и лесно се окислява до SiO₂, така както е показано на фигура 1.9. Интересни са полиморфните модификации на SiO₂, които са важни от технологична и експлоатационна гледна точка. Понастоящем се приема, че той притежава следните полиморфни форми: кварц, кристобалит, тридимит, коезит, китит и стишовит. Детайли за високотемпературните модификации на SiO₂, както и информация за тяхните свойства, могат да се намерят в [17,22].

Системата Zr – O₂ (фигура 1.10) представлява интерес за високотемпературните конструкционни материали, огнеупори и керамични фрити. Детайлно системата е изследвана от [18]. В литературата са известни много публикации относно различна степен на окисление на циркония, но от практическа гледна точка, най важен е ZrO₂. Известни са моноклинната му модификация (баделит) [23], тетрагонална [24], кубична [25], тригонална [26] и високотемпературна моноклинна [27]. Известно е, че тетрагоналната модификация се стабилизира с въвеждането на SiO₂[17]. Въвеждането на малки количества, например от 8 до 12 мол.%, Y₂O₃, MgO, CaO водят да неговото стабилизиране, което го прави изключително ценен материал като твърд електролит.



Фиг. 1.11 (а) – Фазова диаграма бор – въглерод (до 30 % въглеродно съдържание) и (б) – ромбедрична кристална структура на борен карбид

Като илюстрация на неоксидна система е избрана комбинацията В–С. Както се вижда от фигура 1.11, системата е интересна за синтеза на бор-карбидни материали, изделия и композити, за експлоатация при високи температури, в редукиционна среда. Друго преимущество е високата механична якост и твърдост на материалите (конкурентни на диаманта), съчетано с радиационната устойчивост и абсорбция на бора спрямо топлинни неутрони. Структурни данни за широка гама неорганични материали са представени в [28] и [29].