

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 аморфизирани, 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 СИНТЕЗ ..... 9

#### 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 ПРОЦЕСИ ..... 23

##### 2.1. Корелационна зависимост на подбрани термодинамични параметри ..... 23

##### 2.1.1. Енергия на Гибс ..... 23

##### 2.1.2. Енталпия и топлина на образуване ..... 24

##### 2.1.3. Ентропия ..... 28

#### 3. ПОВЪРХНОСТНИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ ПРОЦЕСИ ..... 30

##### 3.1. Взаимодействие на лъченията със материята ..... 30

##### 3.2. Специфика и корелация на високотемпературните методи ..... 35

### ГЛАВА II

#### НЕВЪЛНОВИ МЕТОДИ ЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРЕН СИНТЕЗ ..... 39

#### 1. ЕЛЕКТРОСЪПРОТИВИТЕЛНИ МЕТОДИ ..... 39

##### 1.1. Методи, използващи съпротивителни нагревателни уреди ..... 39

##### 1.2. Високочестотни индукционни пещи ..... 44

#### 2. ГАЗОПЛАМЪЧНИ МЕТОДИ ..... 46

##### 2.1. Газопламъчно напластяване ..... 46

##### 2.2. Детонационно напластяване ..... 50

##### 2.3. Искрогъгово напластяване ..... 51

#### 3. ПЛАЗМЕНИ МЕТОДИ ..... 52

##### 3.1. Плазма и нейната характеристика ..... 52

##### 3.2. Кратка характеристика на плазмохимичните процеси ..... 54

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

##### 3.4. Плазмени генератори ..... 56

4. ЕЛЕКТРОДЪГОВО ТОПЕНЕ .....	62
4.1. Специфика на метода .....	62
4.2. Вакуумни гръзови 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 - полеви 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 Вернейл) .....	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 аморфизиране). 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*