

М.В. КУСТОВ, канд. техн. наук, НУЦЗ України, г. Харьков,
А.В. ПРУССКИЙ, канд. техн. наук, ИГУ ГЗ НУЦЗ України, г. Киев
О.В. СИДОРЕНКО, канд. техн. наук, доцент, НПУ им. Г. Сковороды,
Н.С. ОПАЛЕВА, канд. хим. наук, доцент, ХНУ им. В.Н. Каразина,
В.Д. КАЛУГИН, докт. хим. наук, профессор, НУЦЗ України,
О.А. БЕШЕНЦЕВА, канд. хим. наук, ХНАДУ, г. Харьков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И ПОЛИСЛОЙНЫХ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СВЕРХПРОВОДНИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Розглянуті фізико-хімічні основи комплексних технологій отримання високоефективних вогнегасних дисперсних систем та електролітичного формування на поверхні металу тонкоплівкових ($10^2 - 10^3$ нм) покриттів різної хімічної природи з метою отримання мікрошарів надпровідників та напівпровідників (багатокомпонентні металооксидні системи). Представлені алгоритми технологічних процесів отримання високоефективних вогнегасних емульсій на основі H_2O та C_xH_y (чи $C_xH_yX_z$) та формування субмікрокристалічних шарів полішарових (Nb/Ge/Al/, НП фаза $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) та поліоксидних ($SnO_2/In_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$) структур.

Physical and chemical bases of complex technologies of reception highly effective fire extinguisher disperse systems and electrolytic formations on a spending metal constructional basis thin film ($10^2 - 10^3$ nm) metals of the various nature with the purpose of reception (a method thermoannealing in various gas environments) microlayers of superconductors (intermetallic) or semiconductors (multicomponent metal-oxide systems) are stated. Algorithms of technological processes of reception highly effective fire extinguisher emulsion on the basis of H_2O and C_xH_y (or $C_xH_yX_z$) and carrying out of technological processes of formation submicrocrystalline polylayer metal (Nb/Ge/Al/, $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) and poly-oxide ($SnO_2/In_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$) structures are presented.

Постановка проблеми. Успехи современного материаловедения в области формирования микроструктур (МС) жидких систем (физикохимия дисперсных систем) и наноструктур (НС) металлов, сплавов и неметаллов (оксидов) послужили основой для реализации комплексных технологий получения высокоэффективных пожаротушающих систем [1] и формирования полислойных субмикроструктур с целью получения микрослоев сверхпроводников [2, 3] (СП) и полупроводников (ПП) [4].

Для создания высокоэффективных пожаротушающих жидких систем изучены физико-химические закономерности диспергирования и стабилизации

МС дисперсной фазы (пропеллента) с учётом придания такой МС специальных свойств, обеспечивающих высокий эффект пожаротушения.

Электролитические методы позволяют последовательно выполнить количественное осаждение нескольких металлов на атомном уровне, как компонентов интегральной наноструктуры, исходя из знания количества пропущенного через микроэлектролизёр количества электричества.

Количество атомов металла – $N = (Q \cdot VT) / (q \cdot n)$, где Q – количество электричества, Кл; q – заряд электрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; n – заряд ионов металла; VT – выход по току. В условиях отсутствия (или подавления) параллельных электродных реакций ($VT = 1$) процесс формирования на проводящей основе микрослоёв различных металлов реализуется путём задания определённого количества атомов на единицу поверхности.

Целью исследований явилась разработка физико-химических основ процессов диспергирования пропеллентов (C_xH_y и $C_xH_yX_z$) в воде до состояния стабильных микроэмульсий и электролитического нанесения на проводящую конструкционную основу тончайших ($10^2 - 10^3$ нм) плёнок металлов различной природы ($Sn, Ge, Al \rightarrow Nb(1); Sn, In, TiO_2, Al_2O_3 \rightarrow (Ni-Gr)(2)$) для последующего термоотжига их в восстановительной (нейтральной) – система (1) или окислительной среде – система (2). Полученные результаты физико-химических исследований явились основой для разработки технологий производства материалов различного функционального назначения.

Продукты термодиффузионной обработки системы (1) (интерметаллиды $Nb_3Sn, Nb_3Ge_xAl_{1-x}$) представляют перспективу для криогенной техники; второй – 4-х компонентная полиоксидная система – полупроводник (ПП) типа: $SnO_2 + In_2O_3 + TiO_2 + Al_2O_3$ применяется в качестве адсорбционно-чувствительного материала сенсоров газосигнализаторов (ГС) и газовых пожарных извещателей (ГПИ). Стабильные микроэмульсии на основе воды являются высокоэффективными системами тушения как твёрдых, так и жидких горючих материалов.

Научный подход включает возможности жесткого количественного контроля параметров кавитационного диспергирования дисперсной фазы для приготовления высокоэффективных пожаротушающих микроэмульсий и процессов электролитического восстановления Me^{n+} -ионов путём задания определённого количества электричества для осаждения полислойной наноплёнки с заданным количеством атомов различных металлов на единицу поверх-

ности конструкционного носителя субмикрористаллических или микрослоёв СП или ПП.

Нерешённые ранее части общей проблемы. В современной технической литературе практически отсутствуют данные о влиянии физико-химических параметров дисперсных жидких систем (эмульсий) на критерии пожаротушения. Поэтому предварительно проведен широкий круг исследований физико-химических характеристик, включая условия диспергирования, гомогенизации и стабилизации эмульсий, для создания условий получения их с заданным комплексом свойств.

Решение вопросов электроосаждения компонент полислойных структур связано с необходимостью использования неводных растворов (Ge – из спиртовых растворов, Al – из ксилольных сред). До настоящего времени было неясно, можно ли осаждать Ge и Al из этих растворов при контакте их с атмосферой, хотя электролиз является жёстко контролируемым методом формирования каталитической структуры металла.

Технология осаждения компонент полиоксидных многослойных структур должна включать стадии химического или электролитического осаждения металлов с последующим их окислением до образования стабильных металлооксидов, имеющих различное функциональное назначение. Хотя, исходя из общих теоретических положений, последовательное осаждение компонент предполагает достижение конечных данных для разработки алгоритма и основ технологии, но фактически необходима глубокая научная проработка вопроса.

Методики исследований.

1) Исследование величины σ (поверхностного натяжения) и η (динамическая вязкость) истинных растворов и эмульсий (на основе воды) выполнено с помощью стандартных методик (метод отрыва металлического кольца от поверхности раствора и с помощью вискозиметра Оствальда).

Впервые установлены температурные и концентрационные зависимости σ на кольцах-образцах из древесины и древесины обугленной, т.е. в условиях, максимально приближенных к условиям пожара.

Метод трёхмерных диаграмм использован для установления зависимостей критериев пожаротушения от физико-химических характеристик растворов. Для получения однородной эмульсии с заданной дисперсностью разработан и создан прибор – кавитатор роторного типа с возможностью получения эмульсии с дисперсностью 0,5 мкм и менее.

2) Формирование микрослоёв металлов проводили методом электролитического восстановления Me^{n+} -ионов ($Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$) из водных и неводных растворов электролитов:

а) на (Ni-Cr) микроспираль – в капле,

б) на Nb-микропровод в стеклянной трубке.

Расчёт толщин плёнок выполняли из величины Q .

Суммарную толщину плёнок рассчитывали из данных микрогравиметрии.

Образование стабильных СП-фаз интерметаллидов фиксировали методом измерения T_c и I_c .

Стабильность многослойных полиоксидных фаз ПП контролировали по воспроизводимости значений аналитического сигнала сенсора (U_c) в среде паров C_2H_5OH , методом микрогравиметрии и количеству циклов работы датчика ГПИ или ГС.

Коррозионно-химические явления в чувствительной массе сенсоров установлены по данным вольтметрии, микрогравиметрии и термодинамических расчетов.

Основные экспериментальные данные и их анализ. Исследование физико-химических свойств дисперсных систем, точнее – эмульсий на основе воды (ДСр) и пропеллентов (ДФ), связано с необходимостью создать эффективный состав пожаротушения, который включал бы все возможные механизмы тушения. С этой целью изучены различные факторы как химической (состав, температура), так и физической (дисперсность системы, стабильность во времени, вязкость, адсорбция на границе фаз и др.) природы эмульсий и установлено количественное влияние всех этих факторов на параметры пожаротушения (M – расход раствора на 1 м^2 горячей поверхности, τ – время тушения без повторного воспламенения через 10 мин и др.).

Исследования σ впервые проведены на образцах и в условиях, предельно близких к реальным условиям горения древесины (до $99 \text{ }^\circ\text{C}$), когда происходит пиролиз, как первая стадия пожара.

Показано, что за счёт увеличения смачивания древесины (целлюлозы) величины σ возрастают, причём, на обугленной древесине σ больше σ необугленной древесины.

Методом планирования эксперимента установлены зависимости M от σ и η в трёхмерной диаграмме. Установлен оптимальный интервал σ и η систем, для которого M (и τ) минимальны.

Впервые предложено пожарную эффективность дисперсных систем оценивать через минимальные значения σ и η эмульсий исходного состава. Для создания высокодисперсных эмульсий применен кавитационный метод (создан кавитатор роторного типа).

Установлена возможность на кавитаторе создавать стабилизированные эмульсии и регенерировать дисперсность их после окончания срока длительного хранения.

Полученные экспериментальные данные являются основой физико-химического уровня для создания технологий получения микроструктур жидких ДС, на основании которых разработан алгоритм проведения процесса, который показан на рис. 1.

В результате исследования закономерностей кинетики процесса электроосаждения Ge из спиртовых растворов и результатов физико-химического анализа (ρ , η , ω) их установлена роль добавок H_2O и показано, что эти растворы обеспечивают технологическую пригодность для целей электроосаждения Ge при ω до 10 % масс. в условиях контакта растворов электролитов с атмосферой.

При этом в растворе нет гидролиза, существенно ухудшающего качество Ge-осадка, хотя процесс реализуется при низких значениях ВТ Ge [5, 6].

Последнее происходит в силу следующих причин:

а) $\Delta E(2H^+/H_2) \ll \Delta E(Ge(IV)/Ge^0)$ (разряд H^+ (за счет автоионизации молекул спиртов, диссоциации HCl , H_2O), молекул HCl , H_2O);

б) $\Delta E(2R(OH)_n H^+/2R(OH)_n + H_2) \ll \Delta E(Ge(IV)/Ge^0)$ (за счёт протонирования молекул $R(OH)_n H^+$ -содержащими компонентами среды и самопротонирования).

Специальными опытами в спиртовых растворах (и с добавками H_2O) в присутствии 1-1-симметричных электролитов (KCl) показано, что возможен процесс восстановления ионов H^+ из протонированных молекул спиртов.

Установлено, что при электролизе спиртовых растворов германирования с добавками H_2O катодный процесс имеет три стадии. Все стадийные реакции имеют классификацию по кинетическим параметрам j_i^0 и α_i .

Результаты катодной вольтамперометрии в ксилольных растворах алюминирования показали наличие на полулогарифмических зависимостях ($\lg j_k - \Delta E_k$) двух прямолинейных участков (I, II); природа первого связана с восстановлением молекул HBr или $Al(III)$ -содержащих ксилольных комплексов.

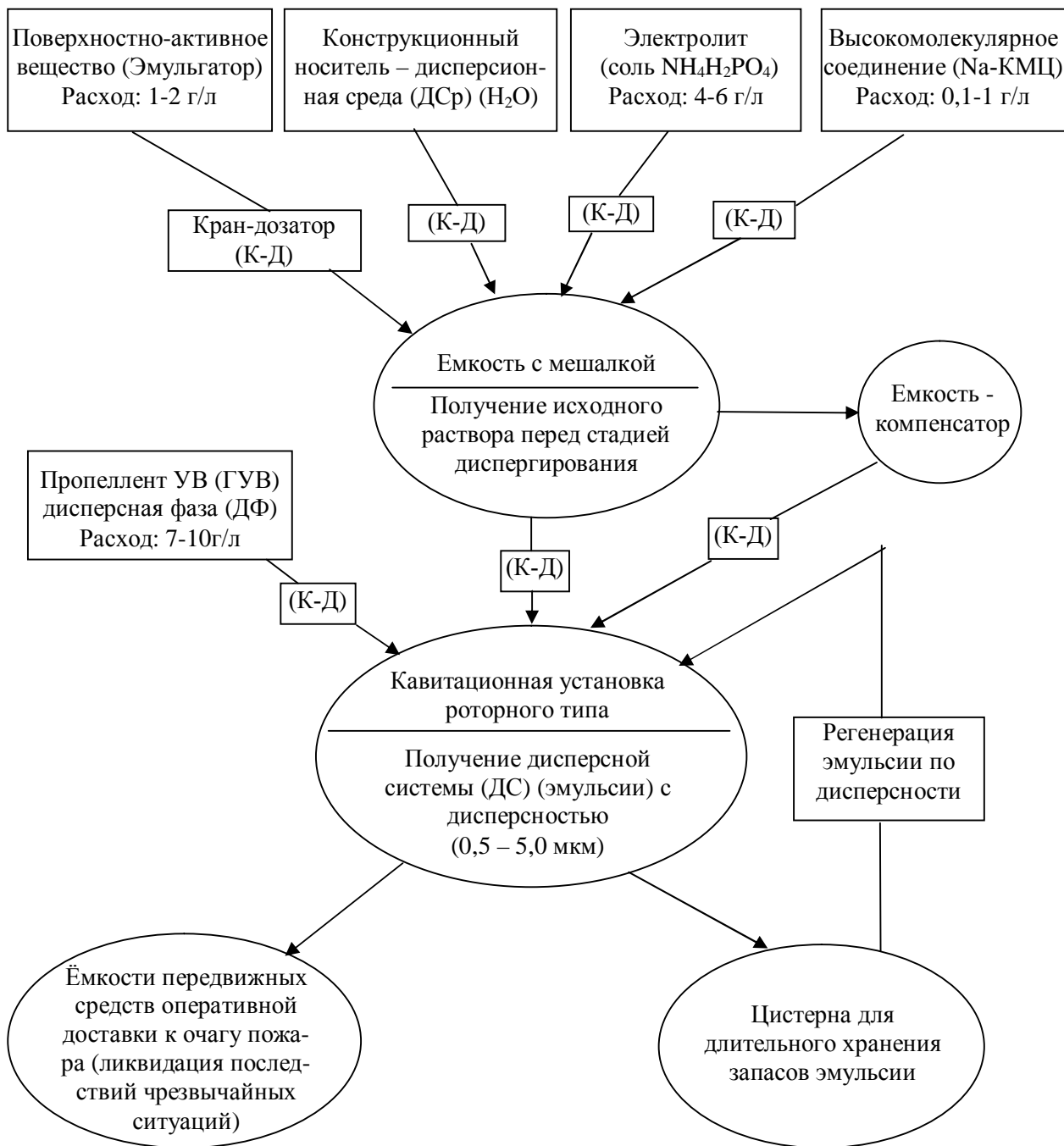


Рис. 1. Алгоритм проведения в стационарных условиях технологического процесса изготовления высокодисперсной пожаротушащей микроэмульсии на основе воды и регенерации эмульсии по дисперсности

В режиме предварительной электрохимической проработки растворов установлено явление существенного уменьшения величины поляризации разряда $Al(III)$ -содержащих комплексов и значительного увеличения BT_{Al} (до 80 %). При отсутствии предварительной обработки поляризация разряда (ΔE_k) комплексов увеличивается, комплексы $Al(III)$ переходят в формы, разряжающие при высоких значениях ΔE_k , значения BT_{Al} уменьшаются.

В случае существенного снижения ΔE_k Al(III)-содержащих ксилольных комплексов (в режимах предэлектролиза) сделано предположение, что на II участке разряжаются сесквилбромиды алюминия (CH_3AlBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$), которые (без последующего предэлектролиза) переходят в устойчивые, разряжающиеся при существенно более высоких значениях ΔE_k , комплексы типа $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2^+ \cdot \text{AlBr}_3^-]$ [7].

На основе результатов лабораторных исследований процессов электрохимического осаждения Ge и Al разработан алгоритм проведения технологического процесса образования субмикроструктурных полислоистых металлических структур типа Nb/Ge/Al и получения СП-фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ (рис. 2).

Исследование кинетики процессов электролитического осаждения Sn и In на проводящую поверхность-каркас-спираль не выявило особых трудностей [4].

Эти металлы выделяются электролизом (микроэлектролизом) из водных растворов соответствующих солей (SnSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$).

При последующем термоотжиге в атмосфере воздуха или в потоке кислорода образуются достаточно прочные оксиды SnO_2 , In_2O_3 , электросопротивление которых велико, эксплуатационный ресурс (как чувствительных масс сенсоров) оказывается низким.

Плѐнки этих оксидов оказываются химически нестабильны в среде восстановительных или окислительных газов, поэтому нами предложено их защищать микрослоями TiO_2 и использовать, суспензированные Al_2O_3 -частицами, растворы электролитов лужения и индирования. TiO_2 -слои формируют методом пиролиза а Al_2O_3 -микрочастицы наносятся электрофоретически.

На основе проведенных исследований, с учётом процессов формирования TiO_2 -коррозионно-защитных плѐнок и электрофоретического включения в массу SnO_2 микрочастиц Al_2O_3 , чувствительность полиоксидной системы повышается, величина аналитического сигнала (U_c) несколько снижается, но остаѐтся стабильной во времени.

На основе результатов лабораторных исследований для получения датчиков ГС и ГПИ реализован алгоритм проведения технологического процесса формирования на спиралевидном каркасе субмикроструктурной полиоксидной структуры типа SnO_2 - In_2O_3 - TiO_2 -(Al_2O_3) и её калибровка по величине U_c (рис. 3).

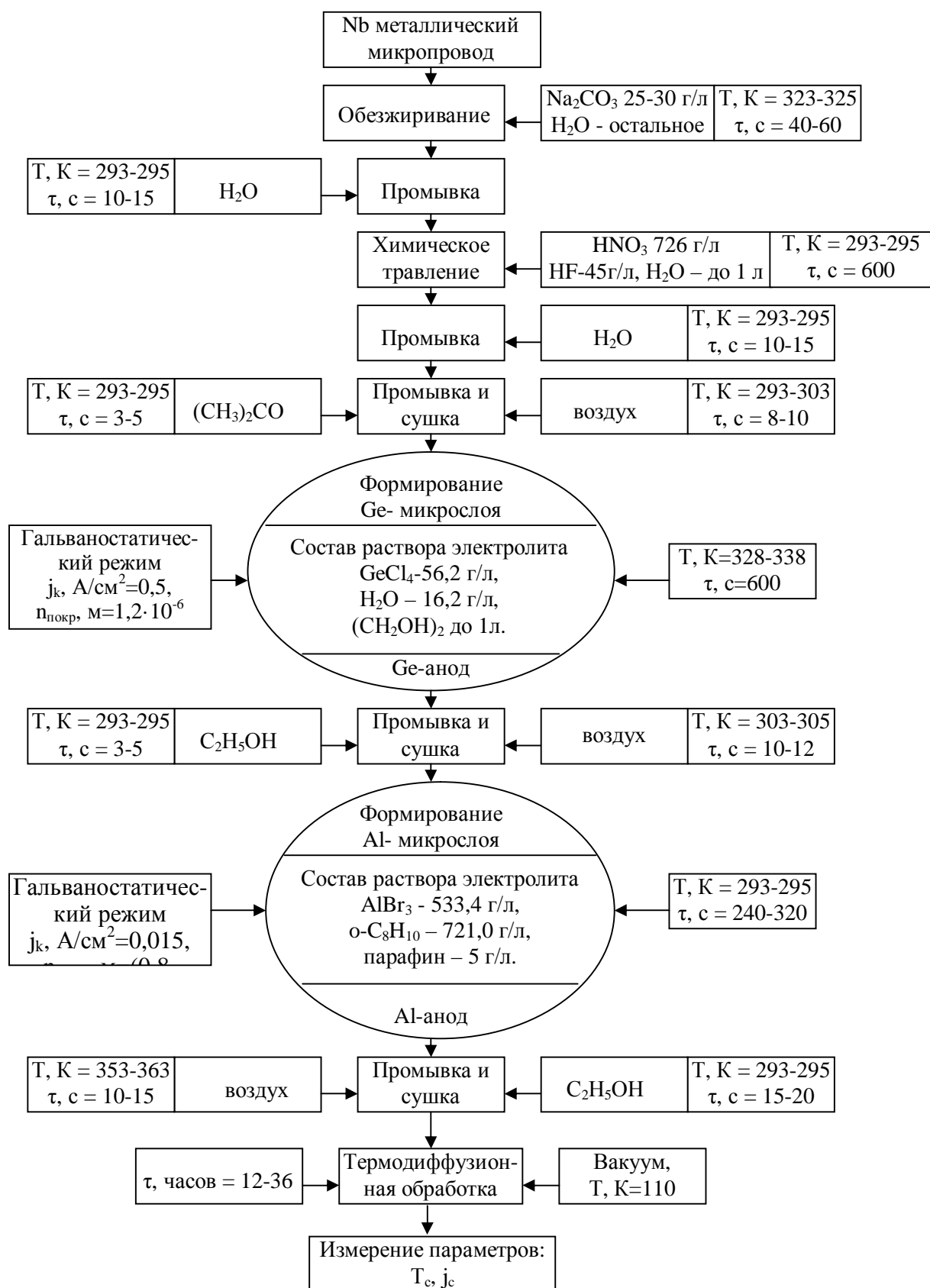


Рис. 2. Алгоритм проведения технологического процесса образования субмикроструктурированных полислоистых металлических структур типа Nb/Ge/Al и получения СП-фазы $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$

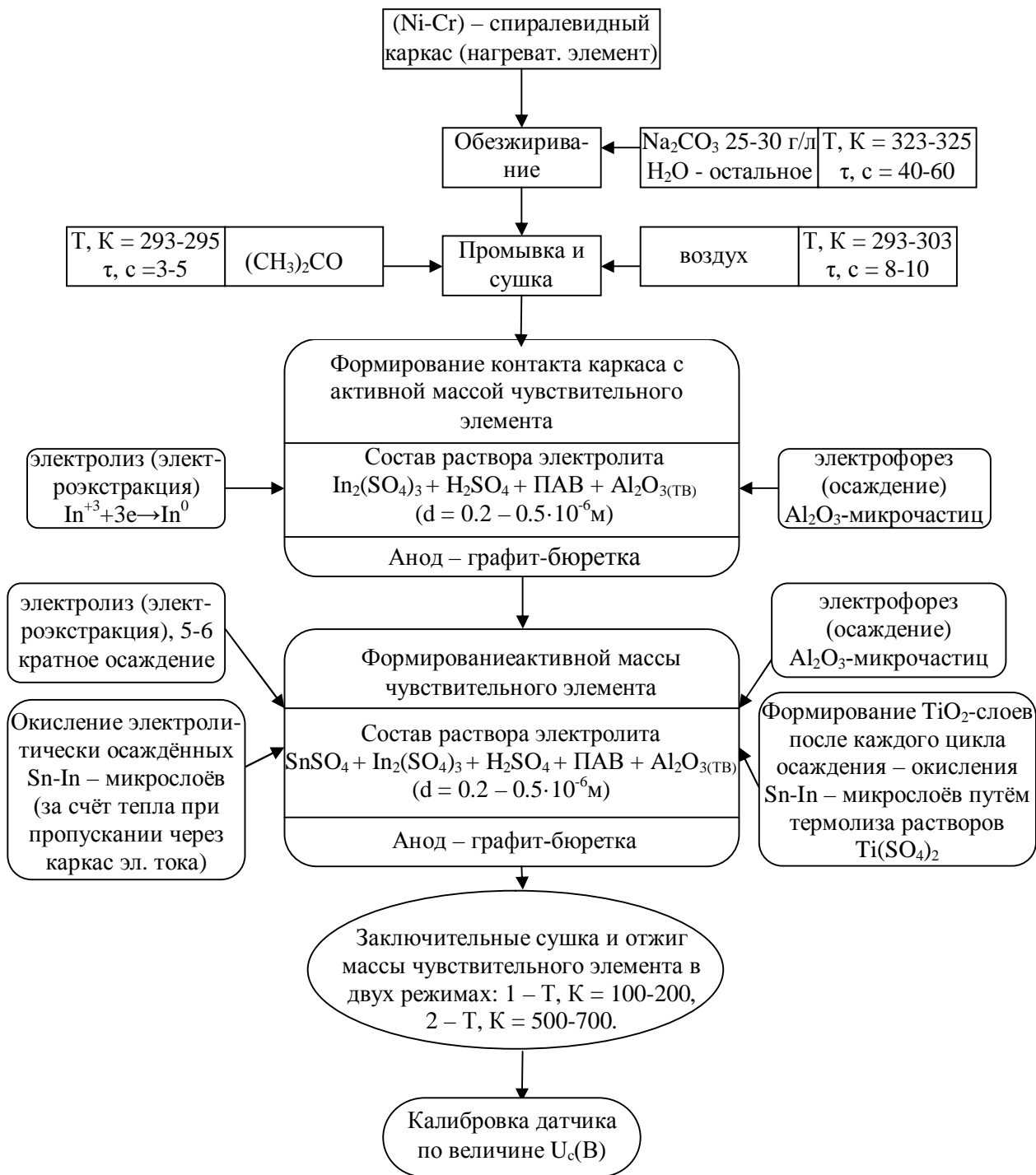


Рис. 3. Алгоритм проведения технологического процесса создания субмикроструктурной полиоксидной структуры типа $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и её калибровки по величине U_c .

Выводы. На основе собственных комплексных физико-химических исследований впервые разработана технология получения микроэмульсий (размер частиц ДФ 0,5 – 5,0 мкм) на основе воды и пропеллентов (углеводородов и галогенпроизводных углеводородов), в которых (эмульсиях), за счёт

введения дополнительных компонент (ПАВ, ВМС, электролит), проявляются все основные механизмы пожаротушения, что, в конечном итоге, приводит к максимальному эффекту пожаротушения очага пожара.

Установлена возможность электролитического формирования из водных и неводных растворов исходных полиметаллических структур на конструкционной проводящей основе с целью получения сверхтонких ($10^2 - 10^3$ нм) сверхпроводящих фаз интерметаллидов или полиоксидных структур с заданными физико-химическими параметрами.

Представлены алгоритмы проведения технологических процессов получения микроэмульсий и формирования субмикроструктур полислоистых металлических и полиоксидных структур различного функционального назначения.

Наши технологии представляют безусловную новизну и преимущества для современных высоких технологий. Эти предложения для систем гражданской защиты и для современных отраслей промышленности Украины отвечают требованиям значительного снижения материалоемкости и энергоёмкости, существенного снижения объёмов инвестирования проектов по изложенной проблеме.

Список литературы: 1. *Кустов М.В.* Высокоэффективный способ приготовления мелкодисперсных водных эмульсий углеводов, используемых при ликвидации чрезвычайных ситуаций / М.В. Кустов, В.Д. Калугин, М.В. Михайленко // Проблемы надзвичайних ситуацій. – 2008. – Вип. 7. – С. 78 – 89. 2. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – [2-е изд., испр.]. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с. 3. *Калугин В.Д.* Некоторые итоги исследований в области электролитических процессов формирования тонкослойных сверхпроводящих материалов на основе интерметаллидов со структурой А-15 / [В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, Е.Б. Переверзева, О.В. Сидоренко] // XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Реферат докладов и сообщений № 2, 1998 г.: тезисы докл. – М.: 1998. – С. 84 – 85. 4. *Буданов П.Ф.* Напівпровідникові сенсори: Теорія, конструкція, застосування / [П.Ф. Буданов, Ю.Г. Даник, О.Ю. Заславська та ін.]; за ред. Ю.Г. Даника. – Х.: Нац. ун-т внутр. справ, 2001. – 252 с. 5. *Опалева Н.С.* Электрохимические процессы на ниобиевом катоде в спиртововодных растворах германирования / Н.С. Опалева, О.В. В.Д. Сидоренко, Калугин // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – Вып. № 1. – С. 259 – 261. 6. *Сидоренко О.В.* Электролитическое осаждение германия из спиртовых растворов с добавками воды / О.В. Сидоренко, В.И. Ларин, Н.С. Опалева // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 13. – С. 160 – 167. 7. *Сидоренко О.В.* Особенности кинетики и представления о механизме процесса электролитического алюминирования в ксилольных растворах / О.В. Сидоренко, В.И. Ларин, Н.С. Опалева // Системы обработки информации. – 2006. – Вип. 2 (51). – С. 116 – 127.

Поступила в редколлегию 15.07.10