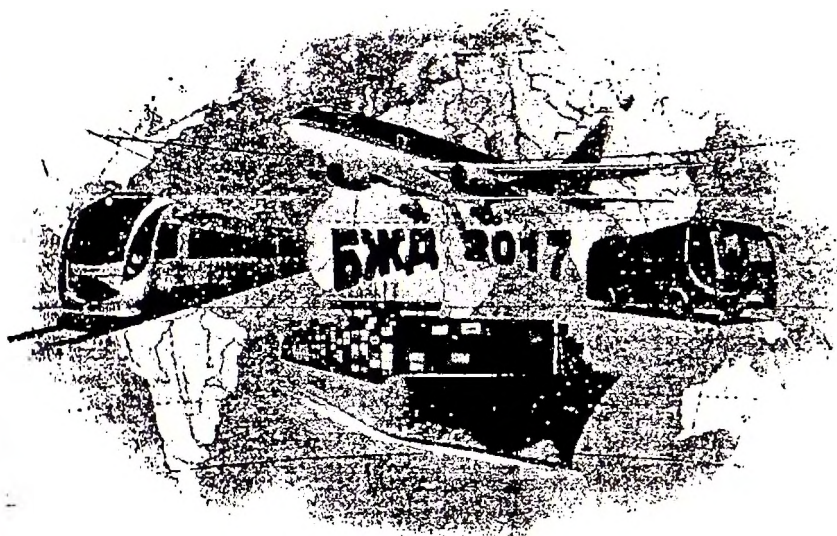




МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ  
МІЖНАРОДНА АКАДЕМІЯ НАУК ЕКОЛОГІЇ ТА БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ  
EUROPEAN ASSOCIATION FOR SECURITY  
MARLOW NAVIGATION

**МАТЕРІАЛИ  
IV МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ НА ТРАНСПОРТІ І  
ВИРОБНИЦТВІ - ОСВІТА, НАУКА, ПРАКТИКА**



м. Херсон  
14-16 вересня 2017 року

РІШЕННЯ ПИТАНЬ ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА ЗАХИСТУ  
 НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ВИКОРИСТАННІ  
 КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТА  
 ТЕРМІЧНОЇ ФОРМУВАННЯ НАДПРОВІДНИХ СТРУКТУР

$Nb, Ge, Al_x$

Калугін В.Д., Тютюнник В.В., Кустов М.В., Чиркіна М.А.  
 Національний університет цивільного захисту України  
 (м. Харків, Україна)

Сидоренко О.В.  
 Харківський національний педагогічний університет ім. П.С.Скорогоди  
 (м. Харків, Україна)

Для рішення питань охорони праці та захисту навколишнього середовища при використанні комплексної технології електрохімічного формування компонентів надпровідних (НП) структур з водно-неводних розчинів наводимо короткий інформація з особливих досліджень, яка визначає в цілому запропонований алгоритм технологічного процесу, а саме: дослідженою, обґрунтовано можливість електролітичного осадження Германію з розчинів спиртів з малими додатками (добавками) води, з Алюмінію – з кислотних розчинів в умовах гранично безпечного забезпечення технологічного циклу. Дані результати використані для складання алгоритму (схеми) технологічного процесу утворення субмікрокристалічних полішарових металічних структур типу  $Nb/Ge/Al$  та отримання НП фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ . Технологічний процес реалізован у режимі безвідходного виробництва: усі розчини промиваються зразків, електролітичних ван осадження  $Ge, Al$  піддаються обробці та корегуванню з метою подальшого використання у робочому процесі з заданому алгоритму. Оператори використовують індивідуальні засоби захисту дихальних шляхів та шкірних покривів на технологічних стадіях, на які невикористання необхідних норм безпеки призводить до виникнення надзвичайних ситуацій.

Досягнення в галузі формування тонких, надпровідних при температурі рідкого Гелію тонкошарових структур типу  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  неможливо реалізувати у прикладній (практичній) технології без рішення питань охорони праці та захисту навколишнього середовища у зоні виробництва виробів даної техніки і фізики низьких температур. Тому наукова інформація доповіді складається з двох розділів: у першому розділі представлено технологічний процес (алгоритм процесу) виробництва НП - покриттів; у другому – засоби забезпечення безпечної праці на апаратах технологічного циклу та захисту навколишнього середовища від токсичних речовин, які можуть трансформуватися в процесі технологічного циклу в атмосферу і систему каналізації. Універсальним рішенням проблеми повного захисту навколишнього середовища у даній технології є використання принципу маловідходних або безвідходних циклів, тому у роботі пропонується інформація про можливість використання цього універсального рішення, з метою повного виключення



впливу токсичних продуктів технологічного циклу в оточуюче середовище, представлено у вигляді схеми забезпечення безпечних умов праці та чистоти атмосфери і каналізаційної системи.

Виходячи з вищезазначеного, задача дослідження включає наведення основ технологічного процесу та розробки охоронних заходів, які забезпечують захист навколишнього середовища від впливу токсичних продуктів, які утворюються на певних етапах технологічного циклу. При цьому застосовані необхідні інформаційні матеріали, які отримані особисто авторами та представлені в спеціалізованих наукових виданнях України.

З початку розглянемо результати особистих досліджень, які лежать в основі формування загального технологічного циклу (алгоритму).

Згідно [1] інтерметалічна сполука  $Nb_3Ge$  зі структурою типу А-15 є напівпровідником (НП), що має досить високу температуру переходу в провідний стан  $T_c$  (22,7 – 23,2 К), високе значення критичної густини струму  $j_c > (3-5) \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>, а також високі твердість та стійкість до самовільного руйнування, тобто не вступає в хімічні реакції з компонентами середовища ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) під час циклування в інтервалі 4,2 – 298 К та не змінює своїх критичних параметрів. Однак, відомі методи отримання інтерметаліду є дорогими та вимагають застосування спеціальних пристроїв, що забезпечують дуже високі швидкості охолодження ( $1073 - 1273$  К·с<sup>-1</sup>) для фіксації НП-фази при  $T < 4,2$  К. Тому нами був обраний інший шлях формування НП-фаз на основі Nb та Ge – введення у вихідну двокомпонентну систему (Nb – Ge) третього компонента – металу, який виконує функції стабілізатора НП-фази  $Nb_3Ge$ , але при цьому декілька знижуються її критичні параметри [1].

В технології полішарового осадження Ge та Al – компонентів НП-фази нами використовувалися електрхімічні методи [2]. Оскільки осадження Ge та Al проводять з неводних розчинів, то розчинниками в електролітах германування були обрані спирти різної основності (метанол, етиленгліколь та гліцерин). Раніше було встановлено відсутність гідролізу в спиртах при вмісті води до 7 – 8% мас. [3]. Дослідженнями було показано, що ступінь гідролізу знижується з підвищенням атомності спиртів, що може бути пов'язано з їх фізико-хімічними властивостями, зокрема, з вязкістю, яка зростає в ряду метанол, етиленгліколь, гліцерин [4]. Вивчено вплив основності спиртів та добавок  $H_2O$  на вихід за струмом (BC) германію. Показано, що вихід за струмом германію в етиленгліколі (без добавок  $H_2O$ ) вище, ніж в метанолі та гліцерині, та знижується (BC) при наявності добавок  $H_2O$  (до 30% ваг.) з 3,6% до 1%. Низький вихід за струмом пояснюється тим, що електричний струм під час електролізу витрачається на катоді на неосновну реакцію – розрядження молекул HCl.  $H_2O$  до газоподібного водню  $H_2$ .

Експериментально встановлено, що з етиленгліколієвого електроліту германування з добавками  $H_2O$  (до 7%) на Nb катоді, під час контакту електроліту з атмосферою, осаджується Ge-покриття товщиною 1-2 мкм. Використання Ge-аноду забезпечує постійність концентрації Ge (IV) в розчині.

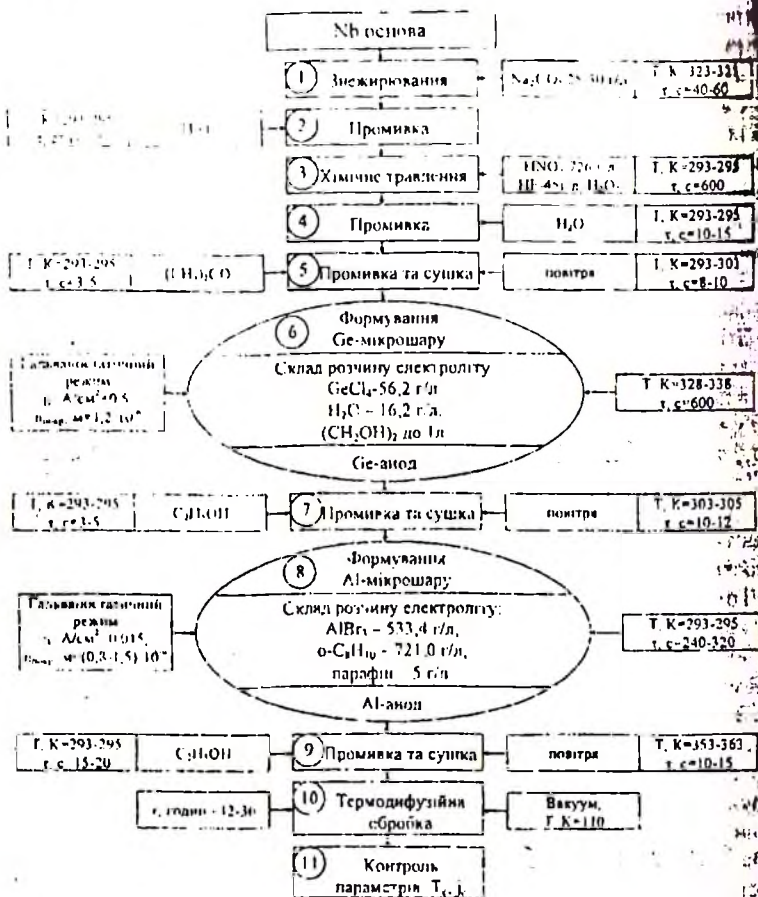


Рисунок 1. Алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікрокристалових полішарових металічних структур типу Nb/Ce/Al та отримання ІІІ-фази  $\text{Nb}_2\text{Ge}_x\text{Al}_y$ .

Електроосадження стабілізатора – Алюмінію проведено з неводних розчинів  $\text{AlBr}_3$  (2 моль/л) в о-ксилолі. Встановлено, що під час підкислення електроліту  $\text{HBr}$  (для збільшення його електропровідності) на катоді переважно виділяється газоподібний  $\text{H}_2$ , що призводить до зниження виходу за струмом алюмінію ( $\text{BC}_{\text{Al}}$ ). Для підвищення  $\text{BC}_{\text{Al}}$  (до 80%) розчин електроліту попередньо опрацьовувався струмом з Al-анодами для утворення сесквібромідів алюмінію:  $\text{CH}_3\text{AlBr}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ , які розряджаються при малих величинах поляризації ( $\Delta E$ ). Початкове електролітичне опрацювання складало  $\approx 5$  А·годин/л ( $i_k = 2$  мА/см<sup>2</sup>). Під час процесу «старіння» електроліту відбувається його розширення, що призводить до погіршення якості Al-покриття та різкого зниження виходу за струмом.



нію (до 0). Для покращення структури та якості отриманих електrolитичних шарів Al до кислотних розчинів вводилися добавки парафіну при цьому осадки ставали більш дрібнокристалічними [2].

На основі результатів проведених досліджень процесів електrolитичного осадження Ge та Al на Nb-основу розроблено алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікростристалічних металевих структур Nb/Ge/Al та отримання НП-фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  (рис.1)

Згідно рис. 1 технологічний процес включає послідовне осадження на Nb-основу германію та алюмінію з указанням умов проведення (склади розчинів, режими (температура, час процесу, густина струму, товщина осадку) тощо)) одинадцяти стадійних процесів.

Рішення питань індивідуального захисту співробітників на технологічному циклі та захисту навколишнього середовища від токсичних факторів демонструються схемою (рис 2). В технологічному процесі працюють дільниці водопідготовки та регенерації промивних травильних розчинів, підготовки та корегування водно- неводних розчинів електrolитів, алюмініювання та алюмінування, термодифузійної обробки та контролю параметрів надпровідних виробів. Служба засобів індивідуального захисту від хімічної та електричної небезпеки забезпечує усі дільниці, включаючи співробітників, які обслуговують дільницю електропостачання та систему вентиляції над ваннами з фільтрами - абсорбентами компонент токсичних газів у шарів неводних розчинів електromеталізації [5].

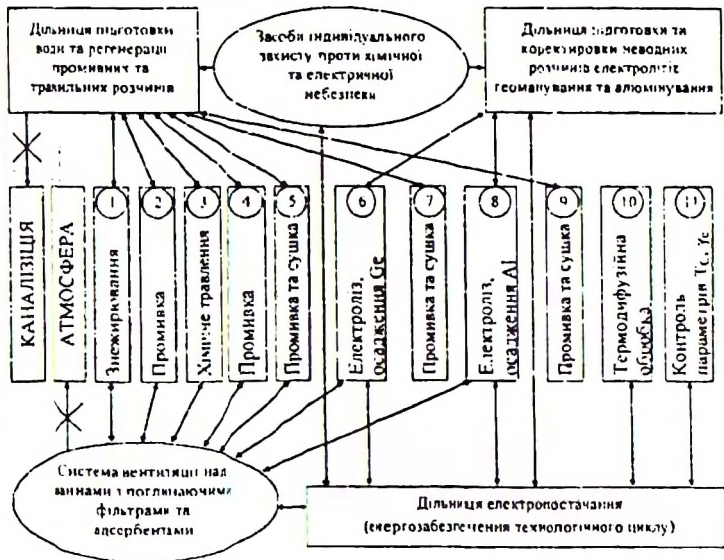


Рисунок 2. Схема забезпечення хімічної та електробезпеки операторів, допоміжного

у режимі з температурою циклу в утворює ПП-покрива сфаліт  $Nb_3Ge, Al_2$ .

Установилося очевидним факт, оскільки працюють системи регенерації та переключення відпрацьованих розчинів, що технологічний процес отримання виробів з НП властивостями реалізується в режимі безвідходного та мало-відходного технологічного циклу.

Оператори (співробітники) технологічного циклу обов'язково мають засоби індивідуального захисту (спецодяг, взуття, респиратори, засоби електрозахисту при роботі на електролізерах (п.6.8 рис 2). По закінченні роботи змінюється дегазація використаних індивідуальних засобів захисту згідно існуючої інструкції обробки.

Висновки:

Встановлено та обґрунтовано природу електрохімічних процесів на катодах у випадках розряду  $Ge^-$  або  $Al^-$  містячих компонентів в аліфатичних ( $Ge$ ) та циклічних ( $Al$ ) спиртах. Експериментально встановлено, що практична цінність результатів даного дослідження полягає у можливості електроосадження  $Ge$  та  $Al$  на конструкційно провідну основу ( $Nb$ ) електролітичних ван в умовах контакту електролітів з атмосферою, що значно зменшує процес та спрощує обладнання за рахунок виключення використання складних захисних пристроїв.

Наведено алгоритм проведення комплексного технологічного процесу отримання тонких ( $10^2 - 10^1$  нм) шарів надпровідних інтерметалідів, та забезпечення проведення цих процесів в умовах повного захисту операторів та працівників від хімічної та електричної небезпеки, а також виключення проливу токсичних компонентів в атмосфері каналізаційній системі.

Отримані результати з формування тонких шарів надпровідних електрохімічним методом дозволили суттєво знизити матеріалоемію та енерговитрати на виробництво продукції, та можуть бути використані в технологіях отримання пристроїв, які функціонують на основі надпровідної та криогенної техніки.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Савицкий Е.М. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов / Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я.И. Кружляк. М.: Металлургия, 1981. -- 480 с.
2. Калугин В.Д. Физико-химические основы электрохимического нанесения полислоистых субмикрористаллических структур металлических компонент для получения сверхпроводников / В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, О.В. Сидоренко, М.В. Кустов // Тез. докл. XV междунар. совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров: ВГПУ, 2012. – С. 38 – 40.
3. Кустов М.В. Физико-химические основы технологии получения аморфных и полислоистых субмикрористаллических структур сверхпроводников и полупроводников / М.В. Кустов, А.В. Прусский, О.В. Сидоренко, Н.С. Опалева, В.Д. Калугин, О.А. Бешенцева // Вісник НТУ «ХП». 2010. – №47. – С. 53 – 62.

Казун В.Д. Електрохімічне визначення метанолу, етиленгліколю

і ацетону в присутності води // В.Д. Казун, О.О. Кірс, М.В. Кустов,

С.М. Доренко, Н.С. Опалева // Укр. хім. журн. – 2016. – №3 – 4. – С. 45 – 48.

Запольський А.К. Основи екології // А.К. Запольський, А.І. Савюк //

Ситник за ред. К.М. Ситник // 4-те вид., допов. і переробл. // К.: Вища шк.,

1999 с.