

УДК 621.357

<http://orcid.org/0000-0003-1490-8864>

**РІШЕННЯ ПИТАНЬ ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА ЗАХИСТУ  
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ВИКОРИСТАННІ  
КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ТА  
ТЕРМІЧНОГО ФОРМУВАННЯ ТОНКОШАРОВИХ НАДПРОВІДНИХ  
СТРУКТУР Nb<sub>3</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> З ВОДНО-НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

О.В. Сидоренко, *к.т.н, доц.*

*Харківський національний педагогічний університет ім. Г.С. Сковороди,  
м. Харків, Україна  
[kaf-chemistry@hnpu.edu.ua](mailto:kaf-chemistry@hnpu.edu.ua)*

Для рішення питань охорони праці та захисту навколишнього середовища при використанні комплексної технології електрохімічного формування компонентів надпровідних (НП) структур з водно-неводних розчинів наведена коротка інформація з особистих досліджень, яка визначає в цілому запропонований алгоритм технологічного процесу, а саме: досліджено та обґрунтовано можливість електролітичного осадження Германію з розчинів спиртів з малими додатками (добавками) води, а Алюмінію – з ксилольних розчинів. Дані результати використані для складання алгоритму (схеми) технологічного процесу утворення субмікроструктурних полішарових металічних структур типу Nb/Ge/Al та отримання НП фази Nb<sub>3</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>. Технологічний процес реалізований у режимі безвідходного виробництва: усі розчини промивання зразків, електролітичних ванн осадження Ge, Al піддаються обробці та корегуванню з метою подальшого використання у робочому процесі за заданим алгоритмом. Оператори використовують індивідуальні засоби захисту дихальних шляхів та шкірних покривів на технологічних стадіях 1-9.

**Ключові слова:** Германій, Алюміній, послідовне електролітичне осадження, водно-неводні та неводні розчини, термічна обробка, алгоритм технологічного процесу, електролізери відкритого типу, дільниці водопідготовки розчинів електролітів, електрозабезпечення, засоби захисту дихальних шляхів та шкірних поверхонь, вентиляційні засоби над електролітичними ваннами електроосадження.

**Legislation and environmental protection legislation by using the complex technology of electrochemical and thermal formation of Nb<sub>3</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub> tonsous-scale control structures with water-solid solutions. Sidorenko O.V.** – The present article represents an algorithm of technological process of Germanium electrolytic precipitation from Alcohols solutions with small additions of water, and of Aluminum electrolytic precipitation from Xylene solutions. The algorithm was elaborated for the salvations of problems concerned with labor and environment protection using complex technology of electrochemical formation of super-conductive structures components from aqueous-non-aqueous solutions. The given results were used to compose a scheme of technological process for the creation of submicrocrystallic polylayer metallic structures of Nb/Ge/Al type and obtaining super-conductive faze Nb<sub>3</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>. The technological process was realized at the regime of non-wasting production, i.e. all the solutions of samples washing, and electrolytic baths of Germanium and Aluminum precipitation were constantly processed and corrected with the objective of the following usage according to the initial algorithm. The

operation-workers should use individual means of respiratory ducts and skin protection when working at the most of technological stages.

**Key words:** Germanium, Aluminum, electrolytic precipitation, aqueous-non-aqueous solutions, thermal processing, algorithm of technological process, open type electrolasers, areas with tanks for electrolytes solutions preparation, electric equipment, means of respiratory ducts and skin protection, ventilation filters over electrolytic baths of electro-precipitation.

## ВСТУП

Досягнення в галузі формування тонких, надпровідних (НП) 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 для техніки і фізики низьких температур. Тому стаття складається з двох розділів: у першому представлений 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 щодо можливості використання цього універсального рішення, з метою повного виключення попадання токсичних продуктів технологічного циклу в оточуюче середовище, яку представлено у вигляді схеми забезпечення безпечних умов праці та надійного захисту атмосфери і каналізаційної системи.

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

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Кінетику електрохімічних реакцій (розряд  $Ge^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  – комплексів) вивчали методом потенціодинамічних поляризаційних кривих ((ПД)  $t_k - E_k$ ) які знімали за допомогою потенціостата П – 5827, реєстрацію кривих проводили на потенціометрі КСП – 4.

Проведені дослідження по вибору потенціометричних ланцюгів для спиртово-водних розчинів германування:

- 1) (-) Nb/ R(OH)<sub>n</sub>, (H<sub>2</sub>O), GeCl<sub>4</sub> / Nb (+)
- 2) (-)Nb/ R(OH)<sub>n</sub>, (H<sub>2</sub>O), GeCl<sub>4</sub> // KCl<sub>нас.</sub>, H<sub>2</sub>O // KCl<sub>нас.</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /Hg, Pt (+)
- 3) (-)Nb/ R(OH)<sub>n</sub>, (H<sub>2</sub>O, GeCl<sub>4</sub> // R(OH)<sub>n</sub>// KCl<sub>нас.</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /Hg, Pt (+) [11]

В розчинах алюмініювання на основі ксилолів:

- 4) (-)Nb/C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, AlBr<sub>3</sub> (KBr)/ Nb (+)

Розрахунки кінетичних параметрів проводили у відповідності з методиками [1].

Визначення вмісту води в спиртових сумішах проводили на рефрактометрі УРЛ (по показнику заломлення –  $n_d$ ).

Рентгенографічний аналіз проводили на зразках з компактним або порошкоподібним покриттям у вимірі Cu – K<sub>α</sub> (Ni – фільтром), на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 1,5. Елементний склад Ge – покриття проводили шляхом порівняння з еталоном ( Ge металевий, монокристал) на електронно-зондовому мікроаналізаторі MAP – 2 ( чутливість аналізу по Ge – 0,01 % ).

Водні розчини спиртів готували з реактивів кваліфікації «хч» або «чда» на бідистильованій воді (питома електропровідність не більш  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{cm}^{-7}$ ). Інтервал вмісту H<sub>2</sub>O: 0 – 25%ваг; GeCl<sub>4</sub> – 3об.%. Суміші спиртів з водою та розчини GeCl<sub>4</sub> в них готували об'ємним методом. При приготуванні спиртових розчинів з вмістом GeCl<sub>4</sub> 3об.% кваліфікації «ч» враховували його густину (1,8743 г/мл).

Електроліз у розчинах германування проводили у комірці з ніобієвим катодом ( $S_k = 4 \text{ cm}^2$ ) та германієвим анодом ( $S_a = 15 \text{ cm}^2$ ). Тривалість електролізу складає 2,1 години. Об'єм електроліту 0,14 л.

Визначення рН досліджуваних розчинів проводили за допомогою рН – метра – мілівольтметра рН – 121 при використанні вимірюваного скляного електроду СЛ – 11Г – 05 та допоміжного хлорсрібного електроду ЕВЛ – 1М. рН – метр перед вимірюваннями калібрували за стандартними буферними розчинами.

Для вимірювання критичного струму використовували пристрій з високострумним джерелом постійного струму (ДПС) Інституту атомної енергетики імені І.В. Курчатова [7].

Для дослідження використовували пластинчасті ніобієві зразки товщиною  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Після стадій знежирювання та травлення ( для видалення оксидного шару) [3] осаджували шари германію з електроліту склада 98,4%

$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 1,6\% \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ об.}\% \text{GeCl}_4$ . Електроліз проводили при  $i_k = 5000 \text{ А/м}^2$ , температурі електроліту  $(328 \pm 1) \text{ К}$  у відкритій електролітичній комірці з пластинчастим германієвим анодом. Час електролізу складав 7200 сек.

Стабілізуюче покриття з алюмінію наносили методом електролізу з неводного розчину ( 2 моль/л  $\text{AlBr}_3$  + о-ксилол все останнє) при температурі 293 К та  $i_k = 120 \text{ А/м}^2$  за 5400 сек.

Стабілізуючий шар міді наносили на зразок електролітично послідовно з пірофосфатного (5 мкм) та сіркокислого (25 мкм) розчинів. Наступне лужіння (шар стануму – 20 мкм) проводили з сіркокислого електроліту [2,9].

В результаті виконання вказаних стадій металізації багатошарові системи представляють в перетині  $\text{Nb} | \text{Nb}_3\text{Ge} | \text{Nb}_3\text{Ge}_x \text{Al}_{1-x} | \text{Al} | \text{Cu} | \text{Sn} | \text{In-Ga}$ .

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

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

Згідно з науковими даними [10] інтерметалічна сполука  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  зі структурою типу А-15 є надпровідником (НП), що має досить високу температуру переходу в надпровідний стан  $T_c$  (22,7 – 23,2 К), високе значення критичної густини струму  $j_c > (3-5) \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$ , а також високі твердість та стійкість до самовільного розпаду, тобто не вступає в хімічні реакції з компонентами середовища ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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 ( $1073 - 1273 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ) для фіксації НП-фази при  $T < 800 \text{ К}$ . Тому нами був обраний інший шлях формування НП-фаз на основі Nb та Ge – введення у вихідну двокомпонентну систему (Nb - Ge) третього компоненту – металу, який виконує функції стабілізатора НП-фази  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , але при цьому дещо знижуються її критичні параметри [10].

В технології полішарового осадження Ge та Al – компонентів НП-фази використовували електрохімічні методи. 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%. Дослідженнями було показано, що ступінь гідролізу знижується з

підвищенням атомності спиртів, що може бути пов'язано з їх фізико-хімічними властивостями, зокрема, з в'язкістю, яка зростає в ряду метанол-етиленгліколь-гліцерин [5]. 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.

Електроосадження стабілізатора – Алюмінію проведено з неводних розчинів  $AlBr_3$  (2 моль/л) в о-ксилолі. Встановлено, що під час підкислення електроліту  $HBr$  (для збільшення його електропровідності) на катоді переважно виділяється газоподібний  $H_2$ , що призводить до зниження виходу за струмом алюмінію ( $BC_{Al}$ ). Для підвищення  $BC_{Al}$  (до 80%) розчин електроліту попередньо опрацьовувався струмом з Al – анодами для утворення сесквібромідів алюмінію:  $CH_3AlBr_2$ ,  $(CH_3)_2AlBr$ ,  $(CH_3)_3Al$ , 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 розшарування, що призводить до погіршення якості Al-покриття та різкого зниження виходу за струмом алюмінію (до 0). Для покращення структури та якості отриманих електролітичних шарів Al до ксилольних розчинів вводилися добавки парафіну (5 г/л), при цьому осадки ставали більш дрібнокристалічними [6].

На основі результатів проведених досліджень процесів електролітичного осадження Ge та Al на Nb-основу розроблено алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікрокристалічних металевих структур типу Nb/Ge/Al та отримання НП-фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  (рис.1) [6, 8].

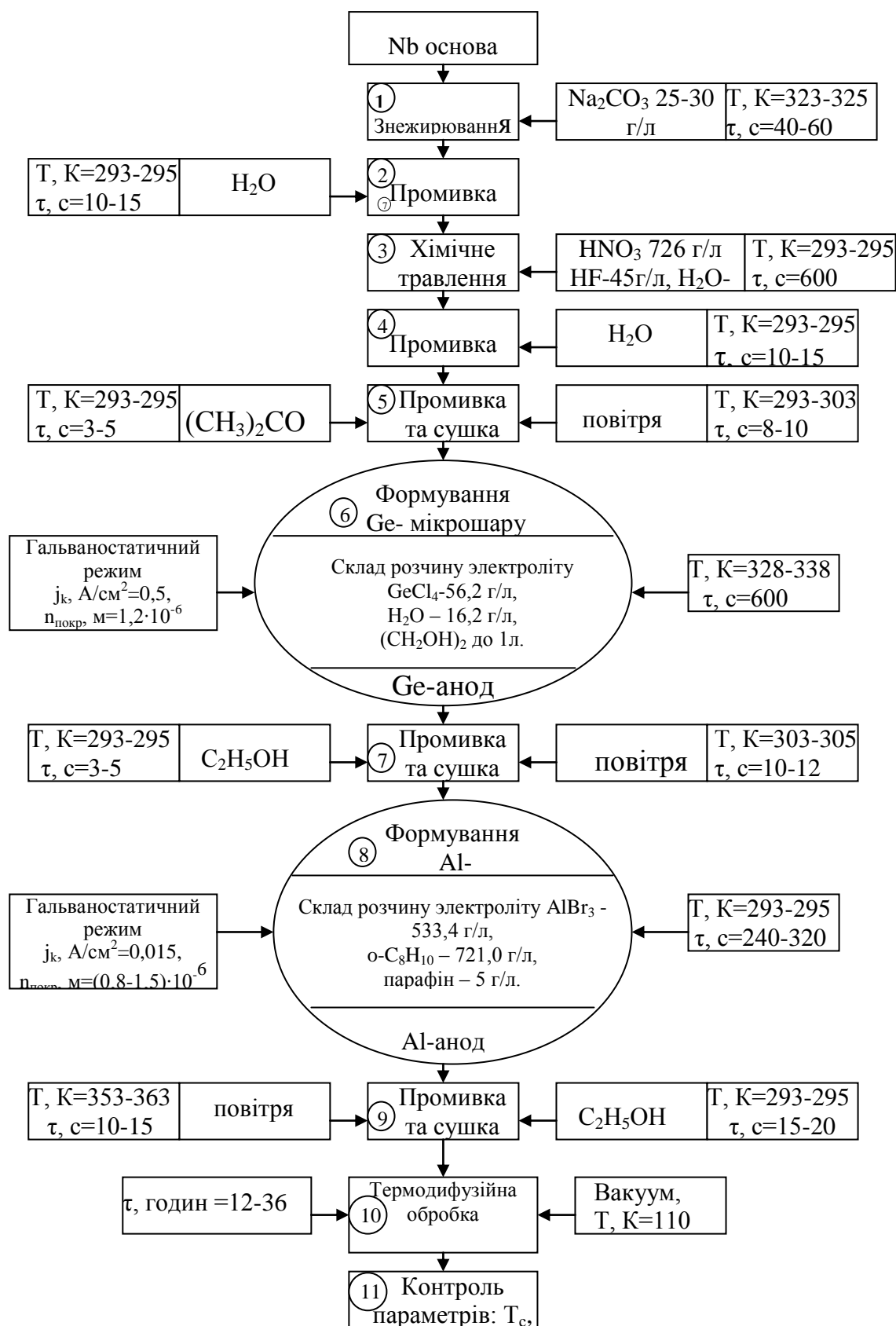


Рис. 1. Алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікросталевих полішарових металічних структур типу Nb/Ge/Al та отримання НП-фази  $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$

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

Рішення питань індивідуального захисту співробітників на технологічному циклі та захисту навколишнього середовища від токсичних компонентів демонструються схемою (рис. 2).

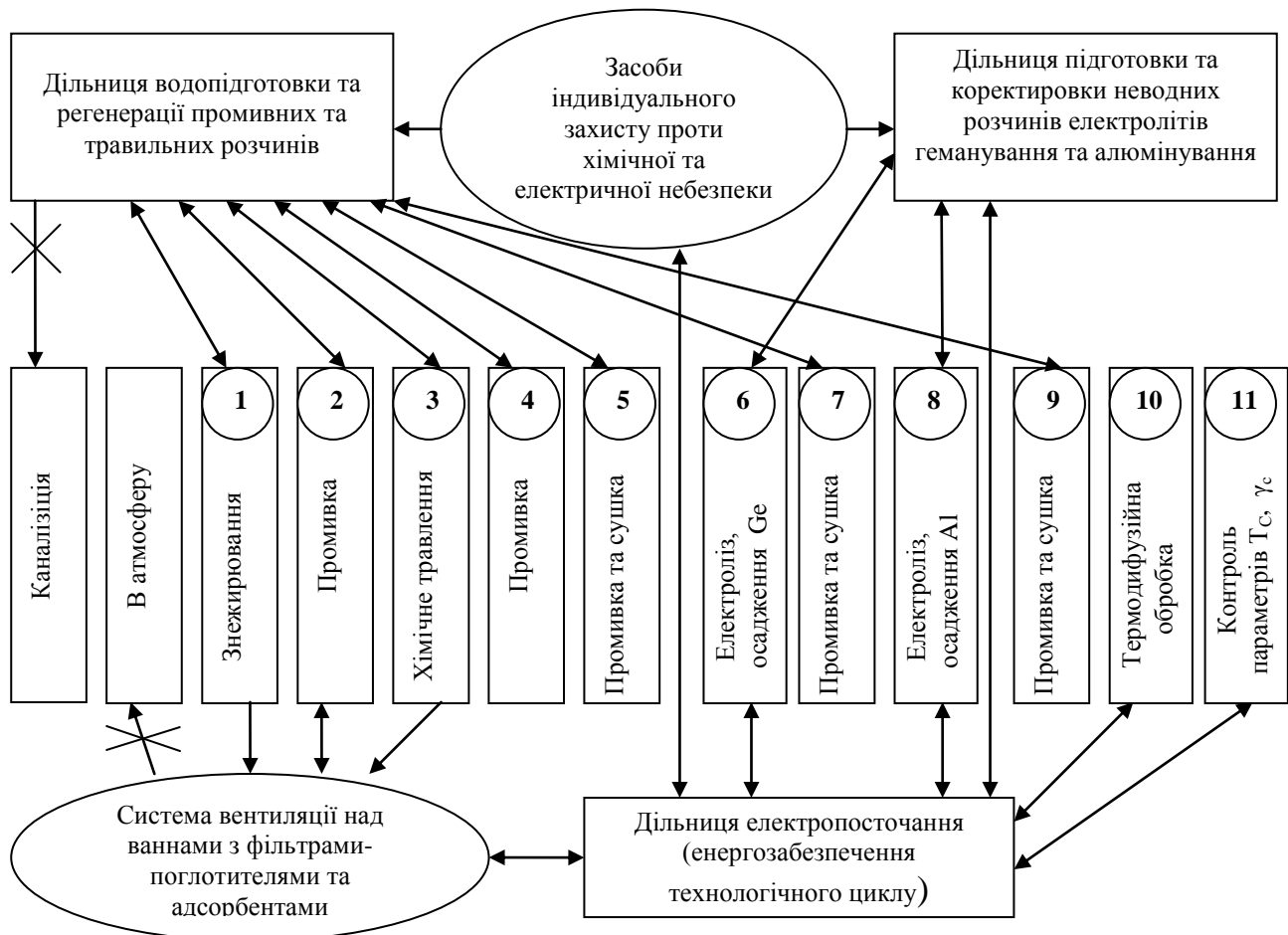


Рис.2. Схема забезпечення хімічної та електробезпеки операторів, допоміжного персоналу технологічного циклу утворення НП-покриття  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$

В технологічному процесі працюють ділянки водопідготовки та регенерації промивних травильних розчинів, підготовки та корегування водно-неводних розчинів електролітів германування та алюмініювання, термодифузійної обробки та контролю параметрів надпровідних виробів. Служба засобів індивідуального захисту від протихімічної та електричної небезпеки забезпечує усі ділянки, включаючи співробітників, які обслуговують ділянку

електропостачання та систему вентиляції над ваннами з фільтрами – абсорбентами компонент токсичних газів та парів неводних розчинів електрометалізації [4].

Оскільки працюють системи регенерації і корегування відпрацьованих розчинів, стає наявним той факт, що технологічний процес отримання виробів з НП властивостями реалізується в режимі безвідходного або маловідходного технологічного циклу.

Оператори (співробітники) технологічного циклу обов'язково мають усі засоби індивідуального захисту (спецодяг, взуття, респіратори, засоби електрозахисту при роботі на електролізерах (п.6,8 рис 2). По закінченню роботи зміни проводиться дегазація використаних індивідуальних засобів захисту згідно існуючої інструкції обробки.

### **ВИСНОВКИ**

1) Встановлено та обгрунтовано природу електрохімічних процесів на катодах у випадках розряду Ge - або Al – містких компонентів в аліфатичних (Ge) та циклічних (Al) спиртах.

2) Експериментально встановлено, що практична цінність результатів даного дослідження полягає у можливості електроосадження Ge та Al на конструкційно провідну основу (Nb) з електролітичних ванн в умовах контакту електролітів з атмосферою, що значно здешевлює процес та спрощує обладнання за рахунок виключення захисних пристроїв.

3) Наведено алгоритм проведення технологічних процесів отримання тонких ( $10^2 - 10^3$  нм) шарів надпровідних інтерметалідів, та схема забезпечення проведення цих процесів в умовах повного захисту операторів від хімічної та електричної небезпеки.

4) Отримані результати з формування тонких шарів надпровідників електрохімічним методом дозволили суттєво знизити матеріалоємність та енерговитрати на виробництво продукції, та можуть бути використані у пристроях, які функціонують на основі надпровідності та в криогенній техніці.

### *Література*

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. К.: Либідь, 1993. 544 с.
2. Вансовская К.М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1984. 199с.
3. Витиня И.А., Пурин Б.А., Кукле Г.К. и др. Способ подготовки поверхности металлов перед нанесением гальванических покрытий: А.С. 662624 СССР. МКИ2 с 25 Д 5/28. №2367249/22 -02. Заявл. 27.05.76. Опубл. 18.05.79. Бюл. №18.



4. Запольський А.К. Салюк А.І. Основи екології. Підручник за ред К.М. Ситник. 4-те вид., допов. і переробл. К.: Вища шк., 2010. 399 с.
5. Калугін В.Д., Кіреє О.О., Кустов М.В., Сидоренко О.В., Опалева Н.С. Електрохімічне відновлення метанолу, етиленгліколю та гліцерину в присутності води. Укр. хім. журн. 2016. №3–4. С. 45–48.
6. Калугін В.Д., Н.С. Опалева, О.В. Сидоренко, М.В. Кустов Физико-химические основы электрохимической технологии нанесения полислоистых субмикроструктур металлических компонент для получения сверхпроводников. Тез. докл. XV междунар. совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров: ВГПУ, 2012. С. 38–40.
7. Калугін В.Д., Переверзева Е.Б., Козинец В.В. Влияние природы электролита лужения ниобия на процесс формирования сверхпроводящей фазы и величину ее токонесущей способности. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. №8. С. 1534–1540.
8. Кустов М.В., Прусский А.В., Сидоренко О.В., Опалева Н.С., Калугін В.Д., Бешенцева О.А. Физико-химические основы технологии получения микроэмульсий и полислоистых субмикроструктур сверхпроводников и полупроводников. Вісник НТУ «ХП». 47. 2010. С. 53–62.
9. Пурин Б.А., Цера В.Л., Озола Э. А., Витиня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. Рига: Лиесма, 1978. 268 с.
10. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Кружляк Я.И. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов. М.: Металлургия, 1981. 480 с.
11. Сидоренко О.В., Опалева Н.С., Ларин В.И. Использование различных потенциометрических измерительных цепей в методе динамической вольтамперометрии при исследованиях в неводно-водных растворных системах германирования. Тез. докл. XII Всерос. совещ. "Совершенствование технологии гальванических покрытий". Киров. 2003. С. 95–96.

**Решение вопросов охраны труда и защиты окружающей среды при использовании комплексной технологии электрохимического и термического формирования тонкослойных сверхпроводящих структур  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  из водно-неводных растворов.** Сидоренко О.В. - Для решения вопросов охраны труда и защиты окружающей среды при использовании комплексной технологии электрохимического формирования компонентов сверхпроводящих (СП) структур из водно-неводных растворов приведена короткая информация из собственных исследований, которая определяет в целом предложенный технологический процесс, а именно: исследованы и обоснованы возможность электролитического осаждения Германия из растворов спиртов с малыми добавками воды, а Алюминия – из ксилольных растворов. Данные результаты использованы для составления алгоритма (схемы) технологического процесса образования субмикроструктур полислоистых металлических структур типа Nb / Ge / Al и получения СП фазы  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ . Технологический процесс реализован в режиме безотходного производства: все растворы промывки образцов, электролитических ванн осаждения Ge, Al подвергаются обработке и корректировке с целью дальнейшего использования в рабочем процессе по заданному алгоритму. Операторы используют

индивидуальные средства защиты дыхательных путей и кожных поверхностей на технологических стадиях 1-9.

**Ключевые слова:** Германий, Алюминий, последовательное электролитическое осаждение, водно-неводные и неводные растворы, термическая обработка, алгоритм технологического процесса, электролизеры открытого типа, участки водоподготовки растворов электролитов, электроснабжения, средства защиты дыхательных путей и кожных поверхностей, вентиляционные средства над электролитическими ваннами электроосаждения.