

Статья с открытым доступом под лицензией CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>)
Материалы Международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки»
Выпуск II, ноябрь 2019
ISBN 978-601-323-144-0
<https://doi.org/10.31643/2019.007>

Козырева Лариса Викторовна

ФГБОУ ВО Тверской государственный технический
университет, г. Тверь, Россия
E-mail: larisa.v.k.176@mail.ru
OR CID ID 0000-0001-6483-1194

Фадеев Олег Владимирович

ФГБОУ ВО Тверской государственный технический
университет, г. Тверь, Россия
E-mail: ofv.94@mail.ru
OR CID ID 0000-0003-4046-390X

Юдин Артем Олегович

Институт экономики, управления и информационных систем в строительстве и в недвижимости ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» г. Москва,
Россия. E-mail: yudin.ao@mail.ru. OR CID ID 0000-0002-3931-4619

Алгоритм разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом

Абстракт: CVD-метод металлоорганических соединений является универсальным методом получения функциональных металлических покрытий на подложках различного химического состава и конфигурации. Сущность способа заключается в испарении (сублимации) металлоорганического соединения в реакторе установки металлизации и осаждении металла на подложку, нагретую до температуры разложения исходного реагента. В статье представлены результаты научно-исследовательской работы авторов по созданию алгоритма разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом. Повышение промышленной безопасности металлизации достигается за счет автоматизации процесса, оснащения установки для нанесения металлических покрытий системами блокировки и сигнализации. Экологичность CVD-метода, в котором в качестве исходных реагентов используются особо опасные вещества, обеспечивается герметизацией оборудования и проведением процесса в замкнутом цикле с возможностью повторного использования реагентов. Это исключит поступление загрязняющих веществ в окружающую среду и позволит реализовать принципы ресурсо- и энергосбережения.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, металлоорганические соединения, безопасность, автоматизация, ресурсосбережение.

Введение

Нанесение функциональных металлических покрытий вне зависимости от метода и аппаратного оформления процесса характеризуется комплексным негативным воздействием на окружающую среду. Реализация технологических процессов, в т.ч. восстановления и упрочнения деталей машин, создания композиционных материалов, с применением CVD-метода (*Chemical Vapor Deposition*, то есть «химическое газофазное осаждение») идут с затратой природных ресурсов (энергетические, водные и т.д.), сопровождаются выбросами загрязняющих веществ в атмосферный воздух (газообразные вещества, аэрозоли металлоорганических соединений и пр.), сбросами сточных вод сложного состава, формирующихся на стадиях подготовки подложек к металлизации (поверхностно-активные вещества, катионы металлов) в водные объекты, образованием твердых отходов производства и потребления (отработанные фильтры, отходы упаковки и пр.). Это предопределяет необходимость применения всестороннего и комплексного подхода в поиске механизмов обеспечения требуемого уровня безопасности соответствующих технологических процессов и производств [2, 6].

При разработке технологических процессов и их внедрении на предприятия

необходимо обоснование безопасности всех элементов производственной системы (исходное сырье, вспомогательные материалы, аппаратурное оформление, товарный продукт) для здоровья человека и окружающей среды [6].

Целью данного исследования является создание алгоритма разработки экологически безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение металлического покрытия на поверхности подложки может быть осуществлено различными методами, такими как гальваническое осаждение, диффузионная металлизация, газопламенное и плазменное напыление, лазерная и газопорошковая наплавка [4 - 6]. В последнее время большой интерес вызывает CVD-метод, применение которого позволяет получать высококачественные покрытия и пленки на подложках различного химического состава и конфигурации. В качестве исходных реагентов применяются различные группы металлоорганических соединений (МОС).

Сущность данного метода заключается в следующем: исходное соединение, переведенное путем испарения или возгонки в газообразное состояние, попадает в реакционную камеру, где осаждается на поверхности подложки, нагретой до температуры разложения реагента.

Основные проблемы в обеспечении безопасности при реализации CVD-метода в условиях производства связаны с потенциальной угрозой загрязнения воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и поверхностных водных объектов токсичными химическими веществами, применяемыми в качестве вспомогательных и исходных соединений, а также образующимися как продукты реакций химического газофазного осаждения металлоорганических соединений.

Анализ и оценка уровня безопасности производственного цикла начинается с этапа подготовительных к металлизации операций, включающих следующие основные стадии: промывка, в т.ч. межоперационная и окончательная, обезжиривание, активация, сенсбилизация либо химическое окисление поверхностей подложек (детали, элементы наполнителя композиционных материалов).

Промывка деталей на этапе подготовительных операций проводится в горячей воде ($t = 60...70$ °С) без добавления реагентов, что сопровождается формированием сточных вод I категории. Остальные стадии характеризуются использованием реагентов и формированием сточных вод I, II, III и IV категорий [2].

Для количественной оценки степени экологической опасности компонентов технологических растворов необходимо определить величину их экологического критерия, который рассчитывается как отношение конечной концентрации каждого компонента раствора в сбрасываемой сточной воде к его предельно допустимой концентрации в воде водного объекта, подвергающегося воздействию. В таблице 1 представлены результаты анализа и расчета степени экологической опасности компонентов растворов, применяемых на этапах подготовительных операций технологических процессов нанесения износостойких покрытий и металлизации элементов армирующей фазы композиционных материалов CVD-методом карбонильных металлоорганических соединений [2 - 4].

Таблица 1 - Степень экологической опасности компонентов раствора на этапе проведения подготовительных операций металлизации CVD-методом

| Компоненты раствора | Наименование технологической операции, в которой используются компоненты | ПДК, мг/дм ³ | Класс опасности | Экологический критерий компонента раствора |
|---------------------|--|-------------------------|-----------------|--|
| ОП-7 | Химическое обезжиривание металлируемой поверхности, т.ч. | 0,3 | 3 | $1,7 \cdot 10^4$ |
| ОП-10 | | 0,5 | 4 | $1,2 \cdot 10^4$ |

| | | | | |
|--|---|---------------------------------|----|----------------------|
| | стеклянных и углеродных волокон | | | |
| Cr ³⁺ | Жидкофазное окисление металлируемой поверхности, в т.ч. стеклянных и углеродных волокон | 0,07 | 3 | 0,4·10 ⁶ |
| Mn ²⁺ | | 0,01 | 4 | 0,5·10 ⁶ |
| Sn ²⁺ (SnCl ₂) | Активация металлируемой поверхности | 0,112 (в пересчете на олово) | 4 | 0,3·10 ⁶ |
| Pd ²⁺ | | - | - | 0,03·10 ⁶ |
| Cl ⁻ | Сенсибилизация металлируемой поверхности | 300,0 | 4 | 1,4·10 ³ |
| SO ₄ ²⁻ | Окисление при очистке углеродных наноматериалов | 100,0 | - | 0,9·10 ⁴ |
| NO ₃ ⁻ | | 40,0 | 4э | 2,0·10 ⁴ |
| NO ₂ ⁻ | | 0,08 | 4э | 1,3·10 ⁶ |

Согласно данным таблицы 1, наибольшую экологическую опасность представляют сточные воды, формирующиеся на стадиях жидкофазного окисления и активирования металлируемой поверхности, что предполагает необходимость организации и осуществления комплексной многостадийной очистки сточных вод на данном участке производства.

Металлизация CVD-методом осуществляются в герметичных реакционных камерах. Выделение вредных (загрязняющих) веществ в атмосферу может происходить в нескольких случаях:

1. Опасные для окружающей среды и здоровья человека вещества формируются в виде продуктов неполного сгорания МОС при несоблюдении (нарушении) технологических режимов ведения процесса (температурный режим и давление в реакционной камере, скорость откачки паров реагентов, концентрация паров МОС, объемная скорость газов, наличие добавок к парам МОС и др.) и могут поступать в атмосферу при использовании установок, не оснащенных печью дожигания.

Токсичные соединения могут поступать в воздух рабочей зоны при разгерметизации реакционной камеры при эксплуатации неисправного оборудования.

Данный случай можно отнести к категории чрезвычайных ситуаций на объекте, что предопределяет необходимость в проведении процедуры анализа риска аварий, включающую в себя выявление условий возникновения и развития опасной ситуации и оценку риска аварий на участке металлизации предприятия.

Для CVD-метода, сущность которого заключается в испарении (сублимации) металлоорганического соединения и осаждении металла на подложку, нагретую до температуры разложения МОС (от 70 до 650 °С), рационально применять метод анализа опасности и работоспособности [5].

Основные риски металлизации связаны с исходными реагентами для CVD-процесса. В практике современных производств при выборе исходных МОС предпочтение отдается карбонильным, циклопентаденильным и дикетонатным соединениям переходных металлов, что определяется их высокой летучестью и легкостью термической диссоциации при относительно низких температурах. При этом многие МОС относятся к категории высокотоксичных соединений (например, тетракарбонил никеля, пентакарбонил железа), что накладывает серьезные требования к обеспечению безопасности технологических процессов, в которых они используются [2].

На этапе проведения экспериментальных исследований, когда осуществляется поиск оптимальных температурно-скоростных режимов металлизации и процесс ведется однонаправленно, установка для нанесения металлических покрытий должна быть оснащена печью дожига, в которой под воздействием высоких температур непрореагировавшие соединения полностью разлагаются до безопасных продуктов. Это позволит снизить риск возврата в реакционную камеру труднолетучих соединений (продуктов неполного термического разложения исходных реагентов) и исключить вероятность их поступления в окружающую среду.

В остальных случаях металлизация осуществляется в оптимальных технологических режимах по замкнутой схеме: не вступившие в реакцию соединения (не более 5 %) возвращаются в реакционную камеру, где происходит повторное доразложение парогазовой смеси в последующих интервалах рабочего цикла [3, 4].

Для обеспечения требований экологической безопасности и минимизации риска аварийного выброса вредных веществ, образовавшихся в случае изменения технологических режимов процесса, необходимо обеспечить возможность размещения установок для металлизации в вытяжных шкафах, а также оборудовать установки для нанесения покрытий CVD-методом аппаратами очистки выбросов от аэрозолей (пылей).

Для очистки отсасываемого воздуха от потенциально опасных продуктов реакций CVD-процесса рекомендуется использовать фильтры различной конструкции.

В состав формирующегося аэрозоля входят частицы оксидов и карбидов металлов, атомарный углерод; размер частиц менее 1 мкм. В данном случае на эффективность пылеулавливания значительное влияние будет оказывать электрическая заряженность частиц: наличие разноименных зарядов на частицах повышает эффективность фильтрации. Этот эффект слабее при повышенном влагосодержании (до 70 %) и высоких скоростях газопылевого потока (до 6 м/мин) [2, 6].

Для реализации CVD-метода в условиях производства уникального наукоемкого товарного продукта рекомендуется оснащать установки для металлизации тканевыми фильтрами тонкой очистки, которые предназначены для улавливания из отходящих газов преимущественно субмикронных частиц с низкой входной концентрацией (менее 1 мг/м³) и скоростью фильтрования менее 10 см/с. Данные фильтры не подлежат регенерации. Степень пылеулавливания достигает 99 % [2].

Выводы

Таким образом, в целях сокращения степени негативного воздействия на окружающую среду, обеспечения безопасности технологических процессов металлизации с применением CVD-метода рекомендуется комплексный анализ и оценка уровня безопасности технологического процесса с обоснованием организационно-управленческих, технических и конструкторских решений по его оптимизации. Для CVD-метода актуально:

- внедрение малоотходных и ресурсосберегающих технологий,
- организация локальных систем очистки сточных вод;
- сокращение поступления опасных для окружающей среды и здоровья человека загрязняющих веществ в воздух.

Среди технологических и технических подходов оптимизации производства основное внимание необходимо обратить на следующие:

- использование в линиях высокопроизводительных технологий, позволяющих получать качественные покрытия в оптимальном скоростном режиме металлизации;
- введение в линии устройств оперативной информации о состоянии выполнения отдельных стадий технологических процессов;
- механизация и автоматизация ручных и трудоемких процессов;
- компьютеризация и роботизация технологических процессов.

Управленческие подходы включают внедрение систем экологического и энергетического менеджмента или использование их инструментов (аудита, программ повышения экологической результативности и энергоэффективности).

Larisa Viktorovna Kozyreva

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: larisa.v.k.176@mail.ru

OR CID ID 0000-0001-6483-1194

Oleg Vladimirovich Fadeev

Tver State Technical University, Tver, Russia

E-mail: ofv.94@mail.ru

OR CID ID 0000-0003-4046-390X

Artem Olegovich Yudin

Institute of Economics, Management and Information Systems in Construction and Real Estate Moscow State

University of Civil Engineering, Moscow, Russia

E-mail: yudin.ao@mail.ru. OR CID ID 0000-0001-6483-1194

The algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method

Abstract: The CVD-method of organometallic compounds is a universal method of obtaining functional metal coatings on substrates of various chemical composition and configuration. The essence of the method is the evaporation (sublimation) of the organometallic compound in the reactor of the metallization unit and the deposition of metal on the substrate heated to the decomposition temperature of the initial reagent. This article presents the results of research work group of authors to create the algorithm of development safe methods for depositing metallic coatings by CVD-method. The increase of the industrial safety of metallization is achieved due to automation of the process, equipping the plant for the application of metal coatings with locking and alarm systems. The ecological nature of the CVD-method, in which extremely hazardous substances were used as initial reagents, was ensured by sealing equipment and conducting the process in a closed cycle with the possibility of re-use of the reagents. This eliminated the flow of pollutants into the environment and allowed the implementation of the principles of resource and energy conservation.

Keywords: chemical vapor deposition, organometallic compounds, safety, automation, resource saving.

Ссылка на данную статью: Козырева Л.В., Фадеев О.В., Юдин А.О. (2019) Алгоритм разработки безопасных способов нанесения металлических покрытий CVD-методом. Материалы Международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки» / Materials of International Practical Internet Conference “Challenges of Science”. ISBN 978-601-323-144-0. Выпуск II, 2019. Стр.: 43-47. <https://doi.org/10.31643/2019.007>

Литература

- [1] 1. Ерохин, М.Н., Казанцев, С.П., Чупятов, Н.Н. (2014). Способы модификации поверхностей трения деталей машин: монография. Москва: ФГБОУ ВПО МГАУ. ISBN 978-5-86785-295-5. 2014. 140 с.
- [2] 2. Козырева, Л.В. (2019). Обеспечение экологической безопасности при организации малых инновационных предприятий технического сервиса: монография. Тверь: ТвГТУ. ISBN 978-5-7995-1033-6. 2019. 160 с.
- [3] 3. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения: Приказ Минсельхоз РФ от 13.12.2016 г. №552. [Электрон.ресурс] – URL: <http://www.pravo.gov.ru> (дата обращения: 03.09.2019).
- [4] 4. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям – ИТС 36-2017. Утвержден приказом Росстандарта 15.12.2017 г. №2842. Москва: Бюро НДТ. 2017. 238 с.
- [5] 5. Kosyrev, V.V., Petrov, M.YU., Kozyreva, L.V. (2016). Producing hardfacing composite materials for ecologically safe technologies. Journal of Welding International. V. 30(11). 2016. Page 895-898. <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1154275>
- [6] 6. Rodionov, D.G., Rudskaya, I.A. (2017). Regional innovative environment in national economic development (the case of Russia). International Journal of Ecology and Development. V. 32. No.4. 2017. Page 20-28.