



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88248

(13) C2

(51) МПК (2009)

C23F 3/00

B24B 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СКЛАД ДЛЯ ПОЛІРУВАННЯ ВИРОБІВ ІЗ МІДІ І ЇЇ СПЛАВІВ

1

(21) а200814375

(22) 15.12.2008

(24) 25.09.2009

(46) 25.09.2009, Бюл.№ 18, 2009 р.

(72) МАКАРОВ АНАТОЛІЙ СЕМЕНОВИЧ, БОРУК
СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ, ВОДЯНКА ВІРА РОМАНІВ-
НА, БАЛАКІНА МАРГАРИТА МИКОЛАЇВНА, ТЕВ-
ТУЛЬ ЯРЕМА ЮРІЙОВИЧ, КУШНІР ОЛЕГ ВАСИ-
ЛЬОВИЧ(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) RU 2026894 C1, 20.01.1995

RU 2303079 C1, 20.07.2007

US 6066028 A, 23.05.2000

2

US 20050279964 A1, 22.12.2005

GB 1164347 B, 02.08.1967

JP 11021546 A, 26.01.1999

(57) Склад для полірування виробів з міді і її спла-
вів, який містить ортофосфорну кислоту з $d=1,834$
 г/см^3 , нітратну кислоту з $d=1,340$ г/см^3 , оцтову кис-
лоту з $d=1,049$ г/см^3 і інгібуючу добавку, який **від-
різняється** тим, що він як інгібуючу добавку міс-
тить тіосемікарбазид, при наступному
співвідношенні компонентів, г/дм^3 :

ортофосфорна кислота	980-1020
нітратна кислота	250-280
оцтова кислота	250-280
тіосемікарбазид	0,15-0,2.

Винахід відноситься до області зміни фізичної структури металів, зокрема до хімічного полірування кольорових металів і їх сплавів і може бути використано в гальванотехніці при підготовці поверхні металів під покриття, а так само для декоративної обробки металів.

Відомий склад хімічного полірування міді і її сплавів (Грихелес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование, Л., «Машиностроение», - 1987. - С.133-150.) [1]. Склад [1] містить ортофосфорну, нітратну і оцтову кислоти, і компоненти беруть при наступному співвідношенні (г/дм^3):

Ортофосфорна кислота ($d=1,834\text{г/см}^3$)	1008;
Нітратна кислота ($d=1,340\text{г/см}^3$)	268;
Оцтова кислота ($d=1,049\text{г/см}^3$)	262.

Процес полірування проводять за температури 293К впродовж 0,5 хвилин. При цьому спостерігається швидке і якісне видалення оксидної плівки з поверхні виробів, поверхня стає однорідною, світлою, блискучою. Швидкість розчинення основного металу складає $1,05-1,25\text{г/дм}^2 \times \text{хв}$. Проте, при проведенні процесу відбувається бурхливе виділення газоподібних продуктів (в першу чергу оксидів азоту). Розчин нагрівається, що призводить до порушення параметрів проведення технологічного процесу, зростання розтравлення поверхні, що погіршує якість її обробки. Крім того, підвищення

температури супроводжується додатковим розчиненням металу, що призводить до прискореного насичення розчину сполуками міді і зниженню його продуктивності.

Недоліком відомого складу є висока швидкість розчинення металу при проведенні полірування і низька продуктивність процесу, оскільки при накопиченні певної кількості металу в розчині останній стає непридатним до роботи, а також недостатньо висока якість обробки поверхні металу.

Найбільш близьким аналогом до запропонованого винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є склад для хімічного полірування міді і її сплавів (Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий, Л.: «Машиностроение», 1972. - С.64-89). [2]. Склад містить ортофосфорну, нітратну, оцтову кислоти і тіосечовину як інгібітор розчинення міді при поліруванні, і компоненти беруть при наступному співвідношенні (г/дм^3):

Ортофосфорна кислота ($d=1,834\text{г/см}^3$)	1008;
Нітратна кислота ($d=1,340\text{г/см}^3$)	262;
Оцтова кислота ($d=1,049\text{г/см}^3$)	268;
Тіосечовина	0,2.

Процес проводять за температури 293К впродовж 0,5 хвилин. Зразок поміщали в склад із розрахунку, що на 1см^2 поверхні, що оброблялася,

(13) C2

(11) 88248

(19) UA

припадало 10мл розчину хімічного полірування. При цьому спостерігається швидке і якісне видалення оксидної плівки з поверхні виробів. Після обробки складом [2] поверхня повністю очищена, однорідна, світла. Знижується інтенсивність виділення газоподібних речовин.

Нами була визначена продуктивність складу [2], швидкість розчинення металу і ефективність проведення полірування за зміною блиску зразка при проведенні полірування. Згідно з одержаними даними продуктивність розчину становить $38,8 \text{ дм}^2/\text{дм}^3$ складу, швидкість розчинення металу складає $0,8 \text{ г}/\text{дм}^2 \times \text{хв.}$, блиск зростає на 12% (табл. пр. 9).

Отже до недоліків відомого складу [2] слід віднести недостатню ефективність дії інгібіторів розчинення, що призводить до зниження продуктивності робочого розчину, збільшення швидкості розчинення металу, а також до достатньо інтенсивного виділення газоподібних продуктів, крім того склад не забезпечує високий ступінь обробки поверхні. Ці чинники значно звужують сферу застосування даного розчину в промислових умовах, підвищують рівень необхідних заходів безпеки при проведенні хімічної обробки поверхні металу.

У основу винаходу поставлена задача удосконалити склад для полірування поверхні виробів із міді і її сплавів шляхом введення інгібіторів іншої хімічної природи, що в сукупності із відомим набором кислот дозволить підвищити якість полірування поверхні: збільшити продуктивність складу, знизити швидкість розчинення металу, збільшити блиск поверхні полірованого металу, зменшити інтенсивність газовиділення, що дасть можливість розширити область його застосування за рахунок широкого використання у великомасштабному виробництві.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано склад, що містить ортофосфорну, нітратну і оцтову кислоти, який згідно з винаходом, як інгібітор містить тіосекарбазид ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$), і компоненти беруть при наступному співвідношенні ($\text{г}/\text{дм}^3$):

Ортофосфорна кислота ($d=1,834 \text{ г}/\text{см}^3$)	980-1020;
Нітратна кислота ($d=1,340 \text{ г}/\text{см}^3$)	250-280;
Оцтова кислота ($d=1,049 \text{ г}/\text{см}^3$)	250-280;
Тіосекарбазид	0,15-0,2.

Нами показано, що введення в розчин хімічного полірування, що містить композицію кислот, тіосекарбазиду як інгібітору створює необхідні умови для розчинення оксидної плівки на поверхні, забезпечує рівномірне розчинення шорсткостей, забезпечує захист основного металу від дії кислот, що дозволяє підвищити продуктивність складу, знизити швидкість розчинення основного металу із одночасним збільшенням блиску поверхні після полірування, а також значно понизити інтенсивність процесів газовиділення. Доступність і дешевизна компонентів дозволяє розширити область застосування полірувального розчину, що заявляється, в промислових масштабах.

Склад готують таким чином: всі компоненти - ортофосфорну, нітратну, оцтову кислоти і тіосекарбазид змішують в кислототривкому посуді при температурі 293К.

Продуктивність травильного складу визначають як площу, оброблену 1 дм^2 розчину до втрати їм експлуатаційних характеристик. Як було нами встановлено, розчин втрачає працездатність при досягненні в ньому концентрації міді $75-80 \text{ г}/\text{дм}^3$. Концентрацію міді визначали титриметрично.

Швидкість розчинення основного металу визначають за формулою:

$$W = (m_1 - m_2) / S \times t, \text{ де}$$

m_1 - маса контрольного зразку до обробки в полірувальному розчині (г);

m_2 - маса контрольного зразку після обробки в полірувальному розчині (г);

t - час проведення процесу (хвилини);

S - площа контрольного зразку (у нашому випадку 1 дм^2).

Якість поверхні зразків (ефективність полірування) визначали за зміною блиску поверхні зразків (у відсотках) до і після проведення полірування за допомогою приладу «Блескомер».

Приклади виконання за винаходом:

Приклад 1. Беруть 275мл ортофосфорної кислоти ($d=1,834 \text{ г}/\text{см}^3$); 100мл нітратної кислоти ($d=1,340 \text{ г}/\text{см}^3$); 125мл оцтової кислоти ($d=1,049 \text{ г}/\text{см}^3$); 0,08г тіосекарбазиду ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$). Компоненти ретельно перемішують і залишають на 30 хвилин. Одержано полірувальний розчин наступного складу ($\text{г}/\text{дм}^3$):

Ортофосфорна кислота ($d=1,834 \text{ г}/\text{см}^3$)	1008;
Нітратна кислота ($d=1,340 \text{ г}/\text{см}^3$)	268;
Оцтова кислота ($d=1,049 \text{ г}/\text{см}^3$)	262;
Тіосекарбазид	0,16.

Обробці піддавали зразок міді МЗС (вміст міді більше 99,5%) розмірами $5 \times 10 \times 0,05 \text{ см}$, вагою 22,577г, із слідами корозії. Вага зразка після обробки складає 22,517г, що відповідає швидкості розчинення металу $W = (m_1 - m_2) / S \times t = (22,577 - 22,517) / 1 \times 0,5 = 0,12 \text{ г}/\text{дм}^2 \times \text{хв.}$ Продуктивність розчину $155,8 \text{ дм}^2/\text{дм}^3$, блиск поверхні зростає на 19%. При проведенні хімічної обробки поверхні не відбувається підвищення температури розчину. Газовиділення суттєво скорочується. Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла, блискуча (табл., пр.2).

Приклад 2. Беруть 275мл ортофосфорної кислоти ($d=1,834 \text{ г}/\text{см}^3$); 100мл нітратної кислоти ($d=1,340 \text{ г}/\text{см}^3$); 125мл оцтової кислоти ($d=1,049 \text{ г}/\text{см}^3$); 0,1г тіосекарбазиду ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$). Компоненти ретельно перемішують і залишають на 30 хвилин. Одержано полірувальний розчин наступного складу ($\text{г}/\text{дм}^3$):

Ортофосфорна кислота ($d=1,834 \text{ г}/\text{см}^3$)	1008;
Нітратна кислота ($d=1,340 \text{ г}/\text{см}^3$)	268;
Оцтова кислота ($d=1,049 \text{ г}/\text{см}^3$)	262;
Тіосекарбазид	0,20.

Обробці піддавали зразок латуні Л80 (вміст міді 84-86%, цинку залишок) розмірами $5 \times 10 \times 0,1 \text{ см}$, вагою 23,111г, із слідами корозії. Вага зразка після обробки складає 22,068г, що відповідає швидкості розчинення металу $W = (m_1 - m_2) / S \times t = (23,111 - 22,068) / 1 \times 0,5 = 0,085 \text{ г}/\text{дм}^2 \times \text{хв.}$ Продуктивність розчину $162 \text{ дм}^2/\text{дм}^3$, блиск поверхні зростає на 20%. При проведенні хімічної обробки

поверхні не відбувається підвищення температури розчину. Газовиділення суттєво скорочується. Після

обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла, блискуча (таб., пр.6).

Таблиця

№ п/п	Компоненти	Склад розчину, г/дм ³	Зразок	Зміна блиску поверхні %	Швидкість розчинення г/дм ² ×хв	Продуктивність складу, дм ² /дм ³	Примітка
Згідно з винаходом							
1	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 268 262 0,15	Мідь МЗС	+14	0,15	152,5	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
2	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,16	Мідь МЗС	+19	0,12	155,8	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
3	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,175	Мідь МЗС	+20	0,095	161,5	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
4	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,19	Мідь МЗС	+22	0,085	164,0	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
5	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,2	Мідь МЗС	+21	0,08	165,2	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
6	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,175	Латунь Л80	+20	0,085	162,0	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла
Поза межні значення							
7	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,125	Мідь МЗС	+11	0,21	122,3	Після обробки поверхня очищена, але сильно розтравлена.
8	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосемикарбазид.	1008 262 268 0,25	Мідь МЗС	+16	0,08	165,2	Після обробки поверхня темна, залишаються сліди оксидної плівки
За складом [2]							
9	Ортофосфорна кислота (d = 1,834 г/см ³); Нітратна кислота (d = 1,340 г/см ³); Оцтова кислота (d = 1,049 г/см ³); Тіосечовина.	1008 262 268 0,2	Мідь МЗС	+12	0,8	38,8	Після обробки поверхня повністю очищена, однорідна, світла, але сильно розтравлена

Аналогічно прикладам конкретного виконання були приготовані склади для полірування виробів з міді, що містять інгредієнти як в заявлених діапазонах концентрацій, так і при поза межних значеннях. Дані по обробці зразків одержаними складами представлені в таблиці (приклади 1-5; 7-8).

Як впливає з представлених даних склад, що заявляється, характеризується високими експлуатаційними характеристиками. При застосуванні складу, що заявляється, досягається висока якість обробки поверхні зразків: значно зростає продуктивність складу (152,5-165,2 дм²/дм³ складу) при незначній швидкості розчинення основного металу

(0,08-0,15г/дм²), збільшується блиск поверхні оброблених зразків (14-22%), що свідчить про високу якість обробки поверхні, до мінімуму зводиться виділення газоподібних речовин.

При використанні складу для полірування міді та її сплавів, що містить компоненти в кількостях, що нижче, ніж заявляються не досягається необхідної якості обробки поверхні зразка: поверхня сильно розтравлена, знижується продуктивність складу, збільшується швидкість розчинення основного металу виробу, знижується блиск поверхні зразка, зростає інтенсивність процесів газовиділення (табл., пр.7).

При використанні складу для полірування міді та її сплавів, що містить компоненти в кількостях вище, ніж заявляються, відбувається погіршення якості обробки поверхні, за рахунок неповного видалення оксидної плівки, поверхня неоднорідна, залишаються плями (табл., пр.8).

Переваги запропонованого складу для полірування виробів з міді і її сплавів в порівнянні з відомим складом [2] полягають в наступному:

- застосування пропонованого інгібітору призводить до зменшення швидкості розчинення основного металу з 0,8 до 0,08-0,15г/дм²×хв, тобто в 10-5,3 разів, що дозволяє поліпшити механічні характеристики оброблюваних виробів;

- при використанні пропонованого складу підвищується продуктивність процесу в 4 рази, з 38,8 до 152,5-165,2 дм²/дм³, тобто в 3,9-4,3 рази;

- оброблені зразки характеризуються більшим ступенем збільшення блиску поверхні, збільшення блиску зростає з 12 до 14-22%, тобто на 2-10%;

- використання складу, що заявляється, забезпечує якісне очищення поверхні при проведенні технологічних операцій в промислових масштабах за рахунок використання доступних компонентів і високих експлуатаційних характеристик;

- перевагою складу, що заявляється, є значне скорочення газовиділення при проведенні полірування виробів з міді та її сплавів, що призводить до поліпшення умов праці і зниження рівня забруднення навколишнього середовища.