

Способ относится к области электрохимической обработки металлов, в частности ниобия, и может быть использован для контроля и корректировки электролитов на основе плавиковой и серной кислот.

В качестве прототипа выбран "Способ восстановления состава раствора для электролитического полирования изделий из ниобия" [1], согласно которому в раствор, содержащий фтористоводородную и серную кислоты и воду, по мере снижения в нем концентрации фтористоводородной кислоты вводят фторсерную кислоту и воду в эквимольных количествах до восстановления концентрации фтористоводородной кислоты, а содержание воды в растворе сохраняется, в основном, постоянным.

Основными недостатками этого способа являются технические затруднения при синтезе (получении) и хранении запасов фторсерной кислоты, а также необходимость принятия специальных мер защиты при операции смешивания ее с водой, в ходе которой выделяется большое количество тепла, сопровождаемое вскипанием и разбрызгиванием раствора (возможен взрыв смеси).

Другим недостатком прототипа является большая погрешность и длительность процесса анализа раствора для определения концентрации в нем фтористоводородной кислоты, поскольку большой вклад в эту ошибку вносят фторсодержащие соединения ниобия, которые накапливаются в растворе при его эксплуатации.

Кроме того, по известному прототипу восстановить состав раствора полностью принципиально невозможно из-за непрерывного накопления в нем ниобия при отсутствии рекомендаций по извлечению из раствора исключительно ниобия. В результате, даже при восстановлении в растворе начальной концентрации фтористоводородной кислоты, полирующие свойства раствора могут значительно отличаться от полирующих свойств первоначального рабочего раствора по скорости эффективности и по режиму ЭХП.

Таким образом, рассмотренные способы не позволяют эффективно контролировать и корректировать именно полирующие свойства электролита так, чтобы практически полностью воспроизводился технологический режим ЭХП ниобия.

В основу изобретения поставлена задача упрощения способа корректировки электролита, в котором за счет сравнительной оценки вольтамперных характеристик исходного и рабочего электролитов осуществляя контроль за восстановлением полирующих свойств раствора и одновременно воспроизводят технологический режим процесса, т.е. получают более простой метод корректировки свойств рабочего электролита.

Поставленная задача решается таким образом, что в способе контроля и корректировки электролита на основе фтористоводородной и серной кислот для ЭХП ниобия, включающем введение в рабочий электролит добавок, дополнительно осуществляют съем вольтамперных характеристик эталонного и рабочего растворов, проводят их сравнительную оценку, и корректировку осуществляют добавлением реагентов в рабочий раствор электролита так, чтобы совпали значения пиковых токов на вольтамперных характеристиках обоих растворов, при этом наличие участков токовых колебаний на ВАХ является обязательным. В качестве добавки в электролит вводят плавиковую кислоту либо ее смесь с концентрированной серной кислотой или олеумом. Кроме того, в качестве добавок вместо названных кислот используют органические вещества карбамидного ряда, например, ацетилкарбамид, N,N-метилацетилкарбамид, карбамид.

Реализация способа иллюстрируется с помощью чертежа и таблицы с описанием примеров выполнения.

ВАХ эталонного и рабочего растворов получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и самопишущего потенциометра ПДП4-002 в комплексе с электрохимической ячейкой. Эффективность полирования оценивали по величине скорости съема ниобия с поверхности ( $V_n$ , мкм·мин<sup>-1</sup>) и величиной логарифмического показателя эффективности  $W$  (час<sup>-1</sup>); рассчитываемого по формуле

$$W = \frac{R_{01}}{R_{02}} / t,$$

где  $R_{01}$ ,  $R_{02}$  - коэффициенты шероховатости поверхности до и после ее обработки (ЭХП). Чем больше значения этих величин, тем эффективнее осуществляется ЭХП. Коэффициент шероховатости измеряли с помощью профиломера 287. ЭХП поверхности осуществлялось по способу Диперса.

Как видно из таблицы, после проведения корректировки электролитов по заявляемому способу эффективность ЭХП по сравнению с ЭХП в эталонных растворах воспроизводилась полностью и иногда даже усиливалась, в то время как корректировка по известному способу не восстанавливала полностью полирующих свойств электролитов.

Примеры конкретного выполнения.

Пример 1. В качестве эталонного выбран раствор, приготовленный смешиванием концентрированных HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислот в объемном отношении 1:9. ВАХ этого раствора имела вид кривой 1 согласно рисунку. Пиковый ток характеризовался величиной его плотности 550 А/м<sup>2</sup>. Скорость съема ниобия с поверхности при ЭХП составляла 0,24 мкм/мин. Логарифмический показатель эффективности ЭХП имел величину 0,14 час<sup>-1</sup>.

Корректируемый электролит, содержащий в 1 кг помимо фтористоводородной и серной кислот растворенный в нем ниобий массой 10,42, после обработки соответствующей площади изделий имел ВАХ, подобную кривой 2 на рисунке. Пиковый ток характеризовался величиной его плотности 157 А/м<sup>2</sup>. Электролит не обладал полирующими свойствами, имел нулевой показатель эффективности ЭХП.

К 500 мл корректируемого электролита добавили 20 мл 50%-ного раствора HF. Через 30 мин. после перемешивания ВАХ откорректированного раствора имела вид кривой 1 согласно рисунку. Плотность пикового тока составила 545 А/м<sup>2</sup>. Ниобиевая пластина была подвергнута ЭХП по способу Дисперса в течение 60 мин при 6 В. Скорость съема ниобия составила 0,24 мкм/мин, показатель эффективности ЭХП имел величину 0,14 час<sup>-1</sup>.

Пример 2. Эталонный раствор был такой же, как в примере 1. Корректируемый электролит содержал в 1 кг 8,6 г ниобия и имел ВАХ, подобную кривой 2 согласно рисунку. Плотность пикового тока была 230 А/м<sup>2</sup>. Эффективность ЭХП в таком электролите была нулевой.

К 1 л корректируемого раствора добавили 100 мл 40%-ной HF. После перемешивания и выдержки в течение суток электролит имел ВАХ, подобную кривой 1 согласно рисунку, однако, плотность пикового тока

была небольшой -  $300 \text{ А/м}^2$ .

Операция корректировки была продолжена. К откорректированному электролиту добавили дополнительно 50 мл 40%-ной HF и 50 мл 30 %-ного олеума. ВAX повторно откорректированного электролита также имела вид кривой 1, согласно рисунку, но плотность пикового тока возросла до величины  $450 \text{ А/м}^2$ , т.е. достигнуто было воспроизведение ВAX по эталонному раствору на 82%.

В таком откорректированном электролите пластина ниобия была подвергнута ЭХП по способу Диперса. Скорость съема ниобия составила  $0,24 \text{ мкм/мин}$ , показатель эффективности ЭХП -  $0,16 \text{ час}^{-1}$ .

Пример 3. В качестве эталонного был взят повторно откорректированный электролит из примера 2, характеризующий плотностью пикового тока  $450 \text{ А/м}^2$ .

Корректируемый рабочий электролит содержал в 1 кг 10,4 г ниобия и имел ВAX, подобную кривой 2 согласно рисунку. Плотность пикового тока составляла  $160 \text{ А/м}^2$ . Электролит не обладал полирующими свойствами,

К 500 мл корректируемого электролита добавили 40 мл 50%-ного раствора HF. После перемешивания и выдержки его в течение суток электролит имел ВAX, подобную кривой 1 на рисунке. Плотность пикового тока оказалась  $510 \text{ А/м}^2$ , т.е. выше требуемой по технологическому регламенту.

К откорректированному электролиту добавили 11 г карбамида. ВAX повторно корректированного электролита сохранила вид кривой 1, как на рисунке, и плотность пикового тока достигла требуемой величины  $450 \text{ А/м}^2$ . Ниобиевая пластина была подвергнута ЭХП по способу Диперса. Скорость съема ниобия составила  $0,24 \text{ мкм/мин}$ , показатель эффективности ЭХП -  $0,16 \text{ час}^{-1}$ .

Пример 4. В качестве эталонного был взят повторно откорректированный электролит из примера 2, характеризующий плотностью пикового тока  $450 \text{ А/м}^2$ .

Корректируемый рабочий электролит содержал в 1 кг 10,4 г ниобия и имел ВAX, подобную кривой 2 согласно рисунку. Плотность пикового тока составляла  $180 \text{ А/м}^2$ . Электролит не обладал полирующими свойствами. К 500 мл корректируемого электролита добавили 40 мл 50%-ного раствора плавиковой кислоты. После перемешивания и выдержки его в течение суток электролит имел ВAX, подобную кривой 1 на рисунке. Плотность пикового тока оказалась  $550 \text{ А/м}^2$ , т.е. выше требуемого по технологическому регламенту. К откорректированному электролиту добавили 11 г ацетилкарбамида. ВAX повторно корректированного электролита сохранила вид кривой 1, как на рисунке, и плотность пикового тока достигла требуемой величины  $450 \text{ А/м}^2$ .

В таком электролите скорость съема ниобия при ЭХП по способу Диперса составила  $0,24 \text{ мкм-мин}$ , а коэффициент эффективности ЭХП -  $0,18 \text{ час}^{-1}$ .

Пример 5. В качестве эталонного был взят повторно откорректированный электролит из примера 2, характеризующий плотностью пикового тока  $450 \text{ А/м}^2$ .

Корректируемый рабочий электролит содержал в 1 кг 10,4 г ниобия и имел ВAX, подобную кривой 2 согласно рисунку. Плотность пикового тока составляла  $200 \text{ А/м}^2$ . Электролит не обладал полирующими свойствами.

К 500 мл корректируемого электролита добавили 40 мл 50%-ного раствора плавиковой кислоты. После перемешивания и выдержки его в течение суток электролит имел ВAX, подобную кривой 1 на рисунке. Плотность пикового тока оказалась  $600 \text{ А/м}^2$ , т.е. выше требуемого по технологическому регламенту.

К откорректированному электролиту добавили 11 г NN-метилацетилкарбамида. ВAX повторно корректированного электролита сохранила вид кривой 1, как на рисунке, и плотность пикового тока достигла требуемой величины  $450 \text{ А/м}^2$ .

В таком электролите скорость съема ниобия при ЭХП по способу Диперса составила  $0,24 \text{ мкм/мин}$ , а коэффициент эффективности ЭХП -  $0,17 \text{ час}^{-1}$ .

Пример 6. В качестве эталонного был выбран эталонный электролит из примера 1.

Корректируемый электролит содержал в 1 кг 7,8 г ниобия, имел ВAX, подобную кривой 1 согласно рисунку, но обладал слабо выраженными полирующими свойствами с низким показателем эффективности ЭХП ( $0,01 \text{ час}^{-1}$ ); плотность пикового тока имела значение  $300 \text{ А/м}^2$ .

К 500 мл корректируемого раствора добавили 24 мл 40%-ной HF и 24 мл 30%-ного олеума. ВAX откорректированного электролита также имела вид кривой 1 согласно рисунку, но плотность пикового тока возросла до  $450 \text{ А/м}^2$ , т.е. достигнуто было воспроизведение ВAX на 82% по эталонному раствору.

В таком электролите скорость съема ниобия при ЭХП по способу Диперса составила  $0,24 \text{ мкм/мин}$ , а коэффициент эффективности ЭХП -  $0,16 \text{ час}^{-1}$ .

Пример 7. В качестве эталонного был взят электролит, содержащий в 1 кг 6,6 г ниобия, 30 г HF и 800 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ВAX для этого раствора имела вид кривой 1 согласно рисунку. Плотность пикового тока имела величину  $400 \text{ А/м}^2$ . Скорость съема ниобия с поверхности при ЭХП составила  $0,20 \text{ мкм/мин}$ , а показатель эффективности ЭХП -  $0,12 \text{ час}^{-1}$ .

Корректируемый электролит содержал в 1 кг 7,8 г ниобия и имел ВAX, подобную кривой 1 на рисунке, с величиной пикового тока  $300 \text{ А/м}^2$ . Эффективность ЭХП в нем составляла  $0,005 \text{ час}^{-1}$ .

К 500 мл корректируемого электролита добавили 180 мл смеси 50%-ной HF и 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислот, взятых в объемном соотношении 1:9. Через 30 мин после перемешивания ВAX откорректированного электролита также имела вид кривой 1 согласно рисунку, но плотность пикового тока возросла до требуемой величины  $400 \text{ А/м}^2$ .

Ниобиевая пластина была подвергнута ЭХП по способу Диперса. Скорость съема ниобия составила  $0,21 \text{ мкм/мин}$ , а показатель эффективности ЭХП возрос до значения  $0,14 \text{ час}^{-1}$ .

Предложенный способ позволяет контролировать и корректировать именно полирующее свойства электролита, прост, удобен и безопасен.

**Сравнительные характеристики известного и заявляемого способов**

Состав электролита, режим и результаты обработки	Заявляемый способ							Прототип	
	1	2	3	4	5	6	7		
Состав эталонного раствора (мас. %):									
HF	2,3	2,3	6,5	6,5	6,5	2,3	3,0	2,3	3,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	89	89	85	85	85	89	80,0	89	80,4
ниобий (г/кг)	–	–	7,0	7,0	7,0	–	6,6	–	6,6
H <sub>2</sub> O – остальное									
Состав корректируемо- го (рабочего) раствора:									
ниобий (г/кг)	10,4	8,6	10,4	10,4	10,4	7,8	7,8	10,4	7,8
HF, мас. %	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6	5,2	1,8	0,6	1,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас. %	80	80	80	80	80	73	73	80	73
H <sub>2</sub> O – остальное									
Введение добавок:									
HSO <sub>3</sub> F, г/л	–	–	–	–	–	–	–	110	60
H <sub>2</sub> O, мл/л	–	–	–	–	–	–	–	19,5	10,8
HF (50 %), мл/л	40	150	80	80	80	48	16	–	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %), мл/л	–	–	–	–	–	–	320	–	–
олеум (30 %), мл/л	–	50	–	–	–	48	–	–	–
карбамид, г/л	–	–	22	–	–	–	–	–	–
ацетилкарбамид, г/л	–	–	–	22	–	–	–	–	–
NN-метилацетилкар- бамид, г/л	–	–	–	–	22	–	–	–	–

Состав электролита, режим и результаты обработки	Заявляемый способ							Прототип	
	1	2	3	4	5	6	7		
Характеристики ВАХ:									
плотность пикового тока ( $A/m^2$ ):									
в эталонном р-ре	550	550	450	450	450	550	400	550	450
в корректируемом	157	230	160	180	200	300	300	160	300
в р-ре после корректировки	545	450	450	450	450	450	400	400	360
наличие области токовых колебаний:									
в эталонном р-ре	+	+	+	+	+	+	+	+	+
в корректируемом	-	-	-	-	-	+	+	-	+
в р-ре после корректировки	+	+	+	+	+	+	+	+	+
степень восстановления									
ВАХ, %	99	82	100	100	100	82	100	73	80
Результаты ЭХП:									
в эталонном р-ре:									
$V_n$ , мкм/мин	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,20	0,24	0,20
$W$ , час <sup>-1</sup>	0,14	0,14	0,16	0,16	0,16	0,14	0,12	0,14	0,12
в корректируемом р-ре:									
$V_n$ , мкм/мин	0,07	0,10	0,07	0,07	0,07	0,15	0,15	0,07	0,15
$W$ , час <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	0,01	0,005	-	0,005
в р-ре после корректировки:									
$V_n$ , мкм/мин	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,21	0,20	0,18
$W$ , час <sup>-1</sup>	0,14	0,16	0,16	0,18	0,17	0,16	0,14	0,12	0,09

