

Изобретение относится к химической обработке металлов, в частности к полированию ниобия, и может найти применение в химическом полировании различных частей ускорителей элементарных частиц с целью придания зеркальности их поверхности.

Известны электролиты для химического полирования ниобиевых поверхностей, основой которых является фтористоводородная кислота HF в сочетании с другими кислотами, например, с молочной и концентрированной серной кислотой [1], или азотной кислотой [2].

Недостатком этих электролитов является незначительный съем металла с поверхности обрабатываемого изделия.

В качестве прототипа выбран электролит, состоящий из смеси фтористоводородной, серной, азотной кислот и воды [3].

Недостатком при его использовании является необходимость строгого поддержания технологических режимов, что на практике довольно сложно. Полирование рекомендуется проводить при температуре от 40 до 70°C. При температуре до и выше 70°C происходит повышенная потеря летучих компонентов, вследствие этого ухудшаются полирующие свойства самого электролита и, следовательно, происходит неравномерный съем металла и травление. Кроме того, скорость съема деформированных поверхностей незначительна.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования состава раствора для химического полирования ниобия за счет введения нового компонента - карбамида, что повышает стабильность раствора, и в результате упрощает соблюдение технологического режима, а также приводит к увеличению скорости съема деформированного слоя и улучшению качества полирования.

Поставленная задача решается тем, что в раствор для химического полирования ниобия, содержащий фтористоводородную, серную, азотную кислоты и воду, согласно изобретению, дополнительно вводят карбамид при следующем соотношении компонентов:

HF (40%)	5,6...6,2 мас.%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	46,3...46,9 мас.%
HNO <sub>3</sub> (69%)	25,2...25,7 мас.%
карбамид	0,5...1,5 мас.%
вода	20,8...21,3 мас.%

В водный раствор фтористоводородной и азотной кислот вводится карбамид, а затем небольшими порциями прибавляется серная кислота, после чего раствор термостатируется. Эксперименты проводили в термостатируемой тефлоновой ячейке при периодическом подъеме полируемого образца. Периодичность подъема - 15 с. Время полного цикла - 15 мин. Контроль за съемом металла вели по замерам линейных размеров

и потере массы. Расчет массы производили по формуле:  $\Delta h = \frac{\Delta m}{d \cdot S}$ ,

где  $\Delta h$  - изменение толщины удаляемого с поверхности металла (см),

S - площадь поверхности металла (см<sup>2</sup>),

$\Delta m$  - изменение массы металла (г),

d - плотность ниобия (8,57 г/см<sup>3</sup>).

Во всех случаях в качестве образцов для полирования использованы ниобиевые пластины (прокат) S=14 см<sup>2</sup>. Химическое полирование проведено в следующих растворах при температуре 40, 50, 60 и 70°C.

Используемые компоненты должны соответствовать:

HF - фтористоводородная кислота - "ХЧ", ГОСТ 10484-78.

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO - карбамид "Ч" ГОСТ 6691-67 (двойная перекристаллизация).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - серная кислота, "ЧДА", ТУ 6-09-3881-75.

HNO<sub>3</sub> - азотная кислота "Ч", ГОСТ 4461-67,

Раствор № 1 (прототип) содержит компоненты: 5,9 мас.% HF; 25,5 мас.% HNO<sub>3</sub>. 47,3 мас.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 21,3 мас.% H<sub>2</sub>O.

Раствор № 2 содержит компоненты: HF (40%) - 5,9мас.%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) - 46,9 мас.%; HNO<sub>3</sub> (69%) - 25,5 мас.%; карбамид - 0,5 мас.% и вода - 21,2 мас.%.  
Раствор № 3 содержит компоненты: HF (40%) - 6,2мас.%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) - 46,4 мас.%; HNO<sub>3</sub> (69%) - 25,2 мас.%; карбамид - 0,9 мас.% и вода - 21,3 мас.%.  
Раствор № 4 содержит компоненты: HF (40%) - 5,9мас.%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) - 46,6 мас.%; HNO<sub>3</sub> (69%) - 25,5 мас.%; карбамид - 1,0 мас.% и вода - 21,0 мас.%.  
Раствор № 5 содержит компоненты: HF (40%) - 5,6мас.%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) - 46,6 мас.%; HNO<sub>3</sub> (69%) - 25,7 мас.%; карбамид - 1,1 мас.% и вода - 21,0 мас.%.  
Раствор № 6 содержит компоненты: HF (40%) - 5,9мас.%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) - 46,3 мас.%; HNO<sub>3</sub> (69%) - 25,5 мас.%; карбамид - 1,5 мас.% и вода - 20,8 мас.%.  
Изобретение иллюстрируется несколькими примерами, представленными в таблицах 1-6, где приведены результаты полировки ниобиевых пластин.  
Пример 1. Раствор №1 (прототип) объемом 100 мл термостатирован при температурах (40±0,5)°C, (50±0,6)°C, (60±0,8)°C и (70±1,0)°C, затем в него помещены пластины для химической обработки в течение 15, 30, 45, 60 и 75 мин. Растворение ниобия в зависимости от температуры электролита происходит практически линейно, табл. 1. При изменении температуры от 40°C до 70°C растворимость увеличилась в 1,3...1,75 раза. Шероховатость поверхности достигнута R<sub>a</sub>=0,38...0,22.  
Пример 2. Раствор №2, условия те же, что и для раствора № 1. В растворе № 2 по сравнению с прототипом (раствор № 1) растворимость увеличилась при 40°C в 1,5 раза, при 50°C - в 1,7 раза, при 60°C - в 1,7 раза и при 70°C - в 1,3 раза. Шероховатость поверхности достигнута R<sub>a</sub>=0,35...0,29.  
Пример 3. Раствор №3 (условия испытаний те же). По сравнению с прототипом растворимость увеличилась при 40°C в 1,20 раза, при 50°C - в 1,90 раза, при 60°C - в 2,00 раза, при 70°C - в 2,19 раза. Шероховатость поверхности достигнута R<sub>a</sub>=0,33...0,25.  
Пример 4. Раствор №4, условия испытаний те же. По сравнению с прототипом растворимость ниобия увеличилась при 40°C в 1,2 раза, при 50°C - в 1,9 раза, при 60°C - в 2,09 раза и при 70°C - в 3,2 раза.

Шероховатость поверхности достигнута  $R_a=0,28...0,20$ .

Пример 5. Раствор №5, условия испытаний те же. По сравнению с прототипом растворимость ниобия увеличилась при 40°C в 1,27раза, при 50°C – в 1,91 раза, при 60°C - в 1,98 раза, при 70°C - в 2,82 раза. Шероховатость поверхности достигнута  $R_a=0,34...0,26$ .

Пример 6. Раствор №6, условия испытаний те же. По сравнению с прототипом растворимость ниобия увеличилась при 40°C в 1,5 раза, при 50°C - в 1,8 раза, при 60°C - в 1,6 раза и при 70°C - в 1,3 раза.

Шероховатость поверхности достигнута  $R_a = 0,35...0,28$ .

Характер протекания процесса полирования по изобретению и прототипу графически на фиг. 1-4 для соответствующих температур и количественного содержания карбамида.

Фиг. 1 - съём ( $h \cdot 10^4$  см) ниобия при 40°C в электролитах с добавлением карбамида (г):

•- 0,5; +- 0,9; о- 1,0; ▲- 1,1; х- 1,5; Δ- в растворе прототипа.

Фиг. 2 - съём ( $h \cdot 10^4$  см) ниобия при 50°C в электролитах с добавлением карбамида. Условные обозначения те же, что и на фиг. 1.

Фиг. 3 - съём ( $h \cdot 10^4$  см) ниобия при 60°C в электролитах с добавлением карбамида. Условные обозначения, как на фиг. 1.

Фиг. 4 - съём ( $h \cdot 10^4$  см) ниобия при 70°C с добавлением карбамида. Условные обозначения, как на фиг. 1.

Предлагаемый раствор прост в приготовлении и позволяет осуществлять химическое полирование с уменьшением шероховатости поверхности ниобия. Добавляемый компонент - карбамид - доступен. Съём металла по сравнению с прототипом увеличивается в 3,2 раза. Оптимальный вариант реализации способа следует проводить в растворе №3 при температурах 50-55°C вместо 70°C, тем самым снижается токсичность газовой среды из-за понижения летучести компонентов.

**Таблица 1**

**Съём ( $\Delta h \cdot 10^4$ , см) ниобия проката в зависимости от температуры раствора прототипа (раствор № 1)**

Время (τ), мин	Δh			
	τ = 40°	τ = 50°	τ = 60°	τ = 70°
0	—	—	—	—
15	1,08	0,98	1,35	1,75
30	2,07	2,04	2,53	3,22
45	3,25	3,37	3,91	4,47
60	4,09	4,32	4,63	5,54
75	4,91	5,23	5,44	6,46

**Таблица 2**

**Съём ( $\Delta h \cdot 10^4$ , см) ниобия проката в зависимости от температуры и наличия 0,5 г карбамида (раствор № 2)**

Время (τ), мин	Δh			
	τ = 40°	τ = 50°	τ = 60°	τ = 70°
0	—	—	—	—
15	1,34	1,79	3,54	3,00
30	2,78	4,06	5,49	5,02
45	5,09	5,99	7,59	6,30
60	6,28	7,75	8,47	7,54
75	7,27	8,93	9,46	8,52

Таблица 3

Съем ( $\Delta h \cdot 10^4$ , см) ниобия проката в зависимости от температуры раствора и наличия 0,9 г карбамида (раствор № 3)

Время ( $\tau$ ), мин	$\Delta h$			
	$t = 40^\circ \text{C}$	$t = 50^\circ \text{C}$	$t = 60^\circ \text{C}$	$t = 70^\circ \text{C}$
0	—	—	—	—
15	1,47	1,28	4,60	12,50
30	2,81	5,45	6,62	15,17
45	4,02	7,08	8,28	16,02
60	5,08	8,74	9,59	18,22
75	5,95	9,94	10,87	19,30

Таблица 4

Съем ( $\Delta h \cdot 10^4$ , см) ниобия проката в зависимости от температуры и наличия 1,0 г карбамида (раствор № 4)

Время ( $\tau$ ), мин	$\Delta h$			
	$t = 40^\circ \text{C}$	$t = 50^\circ \text{C}$	$t = 60^\circ \text{C}$	$t = 70^\circ \text{C}$
0	—	—	—	—
15	1,49	3,02	4,89	13,98
30	2,82	5,79	6,93	16,31
45	4,04	7,33	8,47	17,69
60	5,15	8,99	9,90	19,24
75	6,05	10,19	11,38	20,63

Таблица 5

Съем ( $\Delta h \cdot 10^4$  см) ниобия проката в зависимости от температуры и наличия 1,1 г карбамида (раствор № 5)

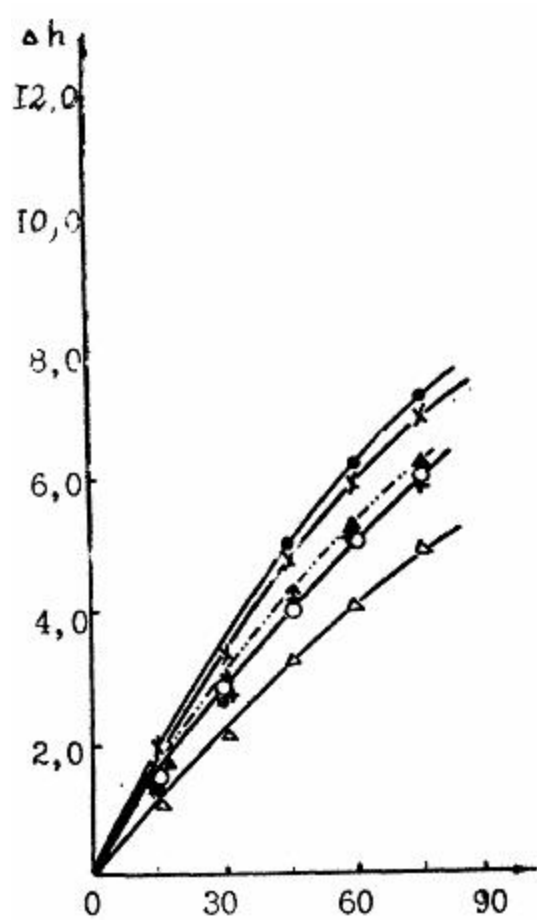
Время ( $\tau$ ), мин	$\Delta h$			
	$t = 40^\circ \text{C}$	$t = 50^\circ \text{C}$	$t = 60^\circ \text{C}$	$t = 70^\circ \text{C}$
0	—	—	—	—
15	1,53	2,96	4,50	11,31
30	2,54	5,60	4,51	14,06
45	4,20	7,16	8,05	15,51
60	5,30	8,78	9,40	16,90
75	6,25	10,00	10,78	18,22

Таблица 6

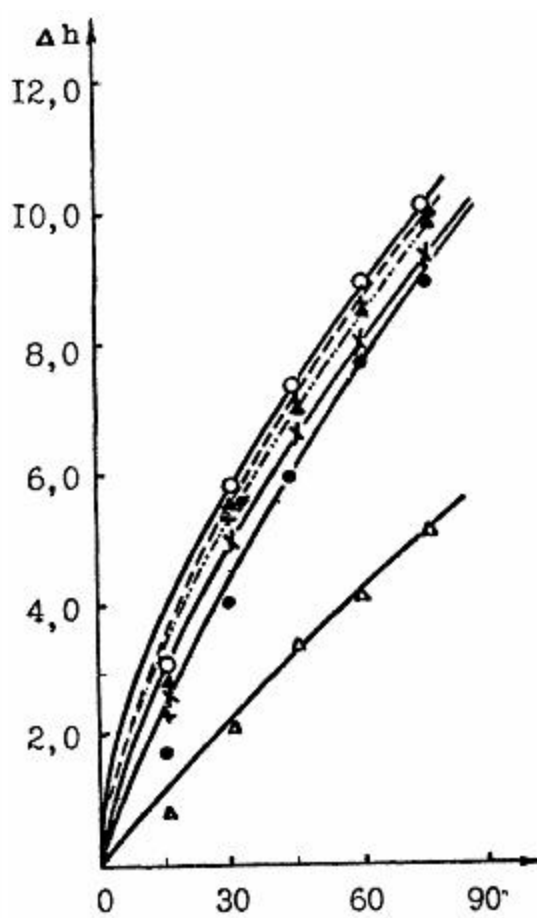
Съем ( $\Delta h \cdot 10^4$  см) ниобия проката в зависимости от температуры и наличия 1,5 г карбамида (раствор №6)

Время ( $\tau$ ), мин	$\Delta h$			
	$t=40^\circ\text{C}$	$t=50^\circ\text{C}$	$t=60^\circ\text{C}$	$t=70^\circ\text{C}$
0	—	—	—	—
15	1,92	2,73	3,00	2,70
30	3,44	4,92	4,86	5,00
45	4,85	6,51	6,32	6,45

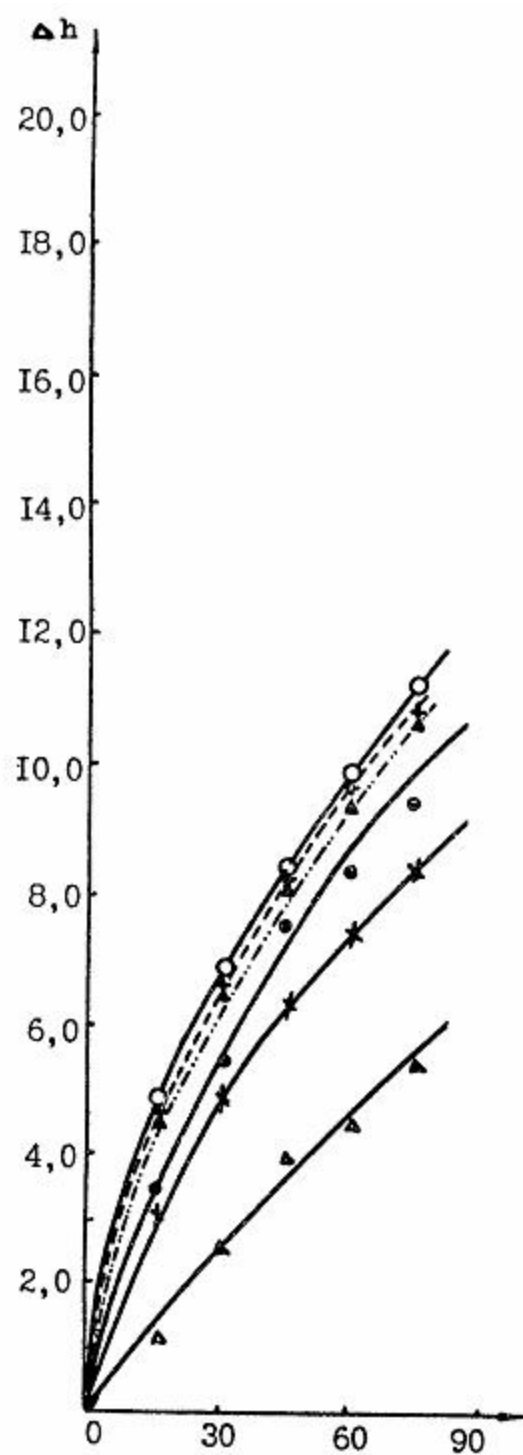
60	5,98	7,94	7,46	7,59
75	7,10	9,25	8,43	8,44



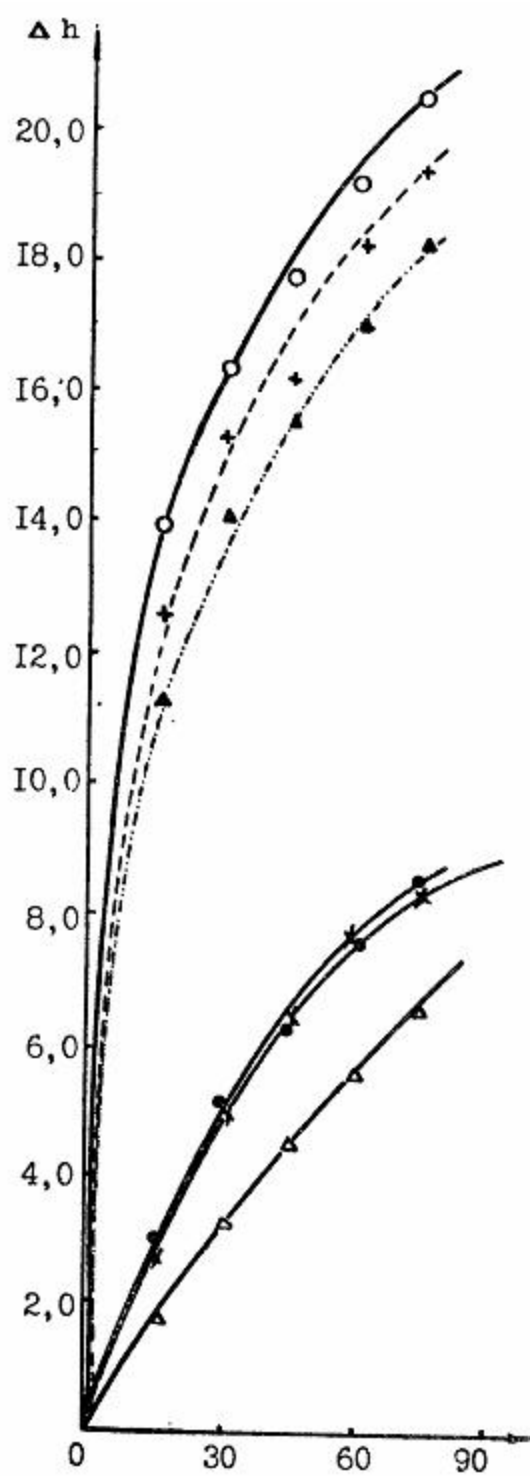
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4