

УДК 621.794.42:546.56

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ СПЛАВА БрБ2

Л.М. Єгорова

Методом дискового електроду, що обертається (ОДЕ) досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи у розчинах різного складу. Визначено селективність розчинення компонентів сплаву БрБ2 та модифікацію поверхні сплаву при хімічному травленні в хлоридних розчинах. Досліджені швидкості травлення берилієвої бронзи та підібрано склад розчину високошвидкісного травлення. Показано, що рівномірне та високошвидкісне хімічне розчинення берилієвої бронзи можливе в кислому середовищі у присутності іонів хлору, нітрат-іонів та іонів-окислювача Fe^{3+} .

Ключові слова: берилієва бронза, іонізація, травильний розчин, селективність розчинення.

Швидкий розвиток електротехніки і електроніки вимагає розробки нових матеріалів для контактів переривників і роз'ємів. Практично ідеальними для їх виготовлення стали напівфабрикати з берилієвої бронзи. Мідно-берилієві сплави або берилієва бронза є багатокомпонентними сплавами міді. Особливістю мідно-берилієвих сплавів є великий діапазон зміни фізико-механічних властивостей при термообробці. У загартованому стані ці сплави мають велику густину. Після старіння в'язкість мідно-берилієвих сплавів різко знижується, а міцність і твердість значно зростають. Оптимальні властивості мають сплави, що містять близько 2.0-2.5 % Ве, які широко використовуються після відкриття їх здатності зміцнюватися в результаті термообробки [1-3]. Найбільш вживаними сплавами системи Cu-Ве є сплав БрБ2 (за зарубіжними специфікаціями: $CuVe_2$, alloy 25, C 17200), що містить близько 2 % берилію, а також сплави МНБ (мідь-нікель-берилій або по зарубіжних специфікаціях: $CuNi_2Ve$, alloy 11, C17510) і МКБ (мідь-кобальт-берилій або за зарубіжними специфікаціями: $CuCo_2Ve$, alloy 10, C17500), що містять до 0.8 % Ве. Сплав БрБ2 також називають високолегованою берилієвою бронзою, а сплави МНБ і МКБ – низьколегованою берилієвою бронзою.

Використання берилієвої бронзи високоєфективне в тих випадках, коли потрібні високі електропровідність, теплопровідність, міцні і пружні властивості, висока корозійна стійкість, відсутність у матеріалі здатності до іскроутворення при ударах і ферромагнітних властивостей. Завдяки вище переліченим властивостям, берилієва бронза застосовується для виготовлення пружних елементів відповідального призначення: плоских і витих пружин, пружних елементів у вигляді гофрованих мембран, струмопровідних пружних деталей електроустаткування, пружинячих деталей електронних приладів і пристроїв, а також в оптико-волоконному телекомунікаційному устаткуванні, гніздових роз'ємах для з'єднання інтегральних схем з друкарською платою.

Найцікавіші розробки, де застосовується берилієва бронза:

– Швейцарська компанія LEMO – провідний розробник і виробник високоякісних електричних з'єднувачів для приладових і кабельних ланцюгів. Найуспішнішою розробкою LEMO є спеціальний замок з'єднувача, що сам замикається. Вибір матеріалу корпусу з'єднувача залежить від умов навколишнього середовища, в якому використовуватиметься система з даним з'єднувачем. В більшості випадків корпус виготовляється з латуні, хоча для застосувань, де потрібна хороша еластичність з'єднувача (наприклад, в системах буріння), як матеріал корпусу використовується бронза або мідно-берилієвий сплав [4].

– У сучасних експериментах по фізиці високих енергій часто застосовують трекові детектори перехідного випромінювання (ТДПВ). Вони є набором з тисяч довгих тонких трубок, що одержали назву straw (англ. «соломинка»). Strawтрубки виготовлені з полімерної плівки і наповнені сумішшю інертних газів (аргон, ксенон) з різними молекулярними домішками. На внутрішню поверхню strawтрубки нанесений провідний шар, який служить катодом. На нього подається напруга в декілька кВ. Як анод використовується нитка з вольфраму або берилієвої бронзи діаметром ~ 30 мкм [5].

– Для поєднання рідкокристалічних індикаторів (РКІ) з схемою управління застосовують плоскі гребінчасті гнучкі виводи, що дозволяють розміщувати індикатори під зручним для сприйняття кутом нахилу РКІ. У основу виготовлення гребінчастих виводів покладені технологічні операції фотолітографії, аналогічна операціям при виготовленні вільних металевих масок. Для виробництва використовується металева стрічка завтовшки 0.1-0.2 мм з берилієвої бронзи. Технологічний процес отримання гребінчастих плоских виводів складається з наступних операцій: виготовлення заготовок; їх термічна обробка; підготовка поверхні до нанесення фоторезисту і його нанесення з подальшим експонуванням; прояв зображення; хімічне травлення берилієвої бронзи; видалення фоторезисту; нікелювання або сріблення [6].

Ускладнення комп'ютерної техніки і мобільних пристроїв є головним чинником, ведучим до мініатюризації електронних деталей, для виготовлення яких потрібні дрібні, легкі і надійні з'єднувачі. Це приводить до підвищення попиту на мідно-берилієві сплави. Комуникатори, мобільні телефони, планшети, ноутбуки і інші сучасні мобільні пристрої містять в собі важливі деталі, виготовлені з берилієвої бронзи.

Підприємства радіоелектронної і приладобудівної галузей промисловості, де використовується технологія травлення мідних сплавів, у тому числі і берилієвих бронз скидають в промисловий стік великі об'єми концентрованих технологічних розчинів. Для запобігання негативним наслідкам необхідне створення технологічних схем, які забезпечують утилізацію цінних компонентів і регенерацію відпрацьованих травильних розчинів. У зв'язку з цим дуже важливим є дослідження процесів хімічного розчинення мідних сплавів в розчинах різного складу і підбір оптимального складу травильного розчину, що забезпечує якісне травлення по декількох критеріях.

Експериментальна частина

Хімічне травлення БрБ2 вивчали за допомогою експериментальних методів дослідження: гравіметричного, електронно-зондового мікроаналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії. Визначення швидкості травлення за допомогою гравіметричного методу ґрунтувалося на використанні дискового електроду, що обертається (ОДЕ), виготовленого з бронзи марки БрБ2. Елементний склад сплаву БрБ2 визначений гравіметричним методом за ДОСТ 15027.13-77. Масова частка берилію в сплаві БрБ2 складає 1.78 %.

Морфологічні особливості протравленої поверхні сплаву БрБ2 вивчали методом електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Вміст іонів Be^{2+} та Cu^{2+} визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії, використовували спектрометр атомно-абсорбційний МГА-915 МД.

Проведено експеримент по розчиненню сплаву БрБ2 в розчинах різного складу при високій швидкості обертань ОДЕ ($\omega=74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$), що дозволяє імітувати гідродинамічні умови струйного травлення та зняти дифузійні обмеження по відведенню продуктів розчинення мідної складової в об'єм розчину. Вибір складу травильних розчинів був обумовлений їх практичним використанням в процесах травлення берилієвої бронзи. Швидкість розчинення бронзи БрБ2 в розчинах різного складу наведено в табл. 1.

Результати та їх обговорення

Представлені результати показують, що розчинення берилієвої бронзи в розчинах $FeCl_3$ значно вище, ніж в інших електролітах, що пов'язано з високою окислювальною здатністю іонів Fe^{3+} . Тому за основний розчин було обрано розчин $FeCl_3$. Швидкість травлення тим вище, чим більше концентрація головного компоненту травильного розчину $FeCl_3$ – іона-окислювача Fe^{3+} . Високої швидкості розчинення берилієвої бронзи можна досягти не тільки підвищенням концентрації іона-окислювача Fe^{3+} , а введенням різних добавок, які утворюють стійкі комплекси з компонентами сплаву.

В якості добавок було обрано KNO_3 та хлоридні добавки, що вводили в розчин у виді HCl і NH_4Cl . Вибір вище наведених компонентів розчину зумовлено тим, що, як показано авторами роботи [7], іон- NO_3^- утворює стійкі комплекси з іонами Be^{2+} складу $[BeNO_3]^+$ та $[Be(NO_3)_2]^0$, константа стійкості комплексу $[Be(NO_3)_2]^0$ дорівнює 44.6 ± 5.4 . Іон хлору, як раніше нами було доведено в роботі [8], входить до складу комплексів $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ і $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$, які активу-

ють процес розчинення міді. Щодо іонів берилію, то вони не схильні до утворення хлоридних комплексів взагалі [9].

Збільшення швидкості розчинення сплаву БрБ2 із зростанням концентрації FeCl_3 від 0.1 моль/л до 0.5 моль/л побічно свідчить про практичну відсутність щільних шарів пасивуючих сполук на поверхні сплаву, що можна спостерігати і на мікрофотографіях протравленої поверхні сплаву (рис. 1).

Таблиця 1. Залежність швидкості розчинення бронзи БрБ2, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ від концентрації компонентів розчину

№	Склад розчину, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
1	0.1 H_2SO_4 + 0.14 NH_4F	0.14
2	0.5 H_2SO_4 + 0.14 NH_4F	0.01
3	0.1 FeCl_3	0.28
4	0.5 FeCl_3	1.61
5	0.5 FeCl_3 + 0.25 KNO_3	1.53
6	0.5 FeCl_3 + 0.75 KNO_3	1.57
7	0.5 FeCl_3 + 1.5 KNO_3	1.67
8	0.5 FeCl_3 + 1.5 KNO_3 + 0.5 HCl	1.97
9	0.5 FeCl_3 + 1.5 KNO_3 + 0.5 NH_4Cl	1.82

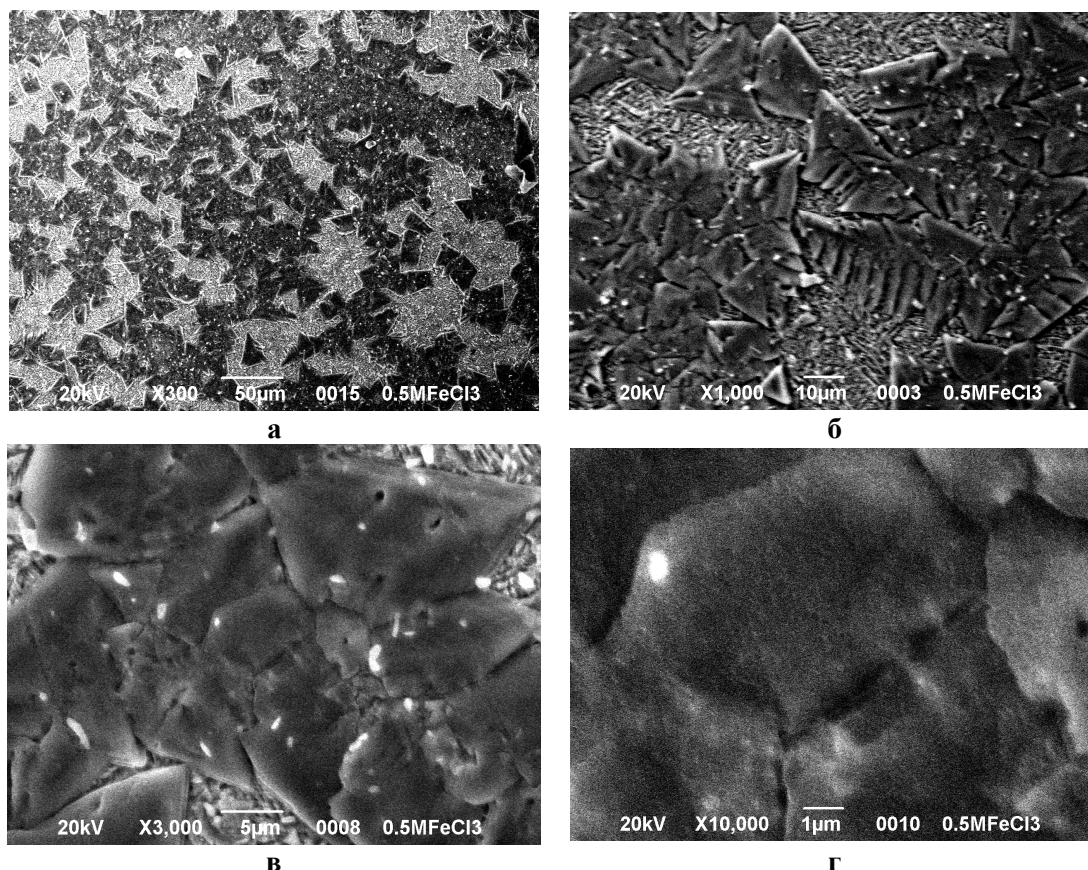


Рисунок 1. Мікрофотографії поверхні бронзи БрБ2 після травлення в розчині 0.5 М FeCl_3 при $\omega=74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$. Збільшення: а – 300 разів; б – 1000 разів; в – 3000 разів; г – 10000 разів

Значення швидкостей розчинення берилієвої бронзи БрБ2 одного порядку досягається в розчинах № 4-9 (табл. 1).

Найбільш оптимальним вважають той травильний розчин, якому притаманні декілька характеристик: висока швидкість, рівномірність травлення, висока ємність по компонентам розчину, тощо. Тому розчини, що відрізняються високою швидкістю травлення було досліджено на рів-

номірність розчинення компонентів сплаву, що оцінювали по значенням коефіцієнтів селективності (Z) міді та берилію. Наприклад Z_{Be} розраховували по формулі:

$$Z_{\text{Be}} = \frac{(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{розчин}}}{(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{сплав}}}$$

де $(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{розчин}}$ – відношення концентрацій у розчині, що визначалося методом атомно-абсорбційної спектроскопії; $(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{сплав}}$ – відношення компонентів у сплаві.

Розрахунок коефіцієнтів селективності компонентів сплаву дозволяє виділити ті розчини, в яких протікає рівномірне або близьке до такого розчинення сплаву БрБ2. Такими розчинами є ті, для котрих найбільш близькі значення Z_{Cu} і Z_{Be} .

Розраховані значення коефіцієнтів селективності цинку і міді підтверджують, що найбільш близькі значення коефіцієнтів селективності Be та Cu в розчині складу: 0.5 М FeCl₃ (табл. 2).

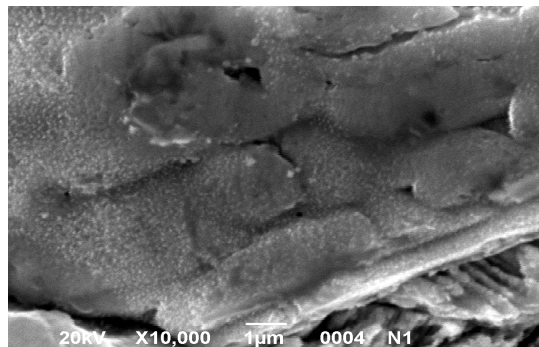
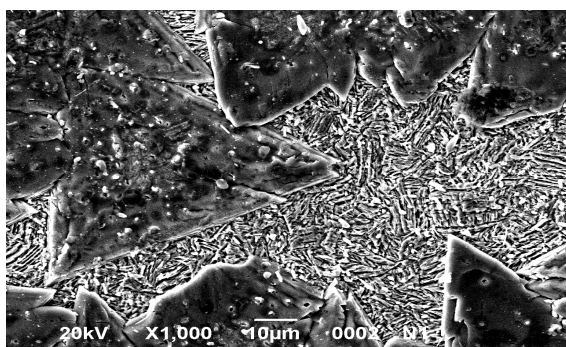
Таблиця 2. Результати визначення вмісту іонів міді (II) та берилію в травильних розчинах (час травлення берилієвої бронзи 20 хв.; 25 °С)

Вміст іонів, г/л	Склади розчинів, моль/л		
	0.5 FeCl ₃ + 1.5 KNO ₃ + 0.5 HCl	0.5 FeCl ₃ + 1.5 KNO ₃	0.5 FeCl ₃
Be ²⁺	0.041	0.047	0.096
Cu ²⁺	3.53	4.7	5.04
коефіцієнти селективності компонентів сплаву			
Z_{Be}	0.6	0.5	0.95
Z_{Cu}	1.7	2.04	1.06

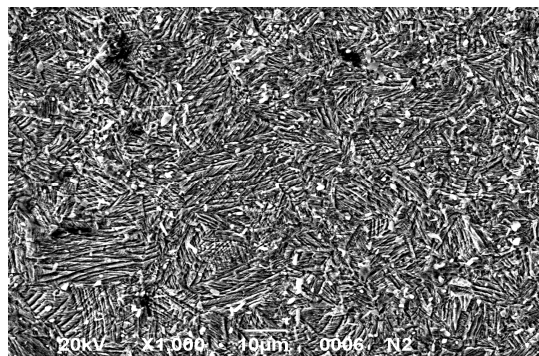
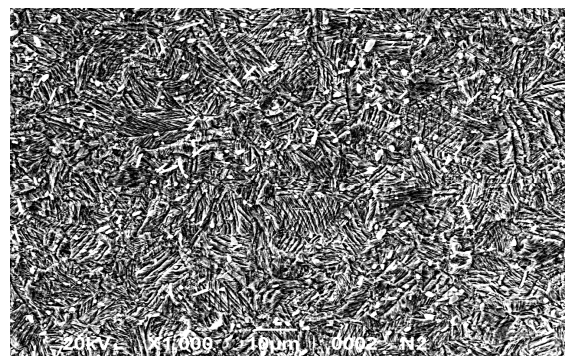
Використовуючи розрахункові дані по Z , можна зробити висновок, що найбільш рівномірне травлення із високою швидкістю розчинення спостерігається у розчині 0.5 М FeCl₃. Селективне розчинення мідної компоненти відбувається в розчинах складу:

- 0.5 М FeCl₃ + 1.5 М KNO₃ + 0.5 М HCl;
- 0.5 М FeCl₃ + 1.5 М KNO₃.

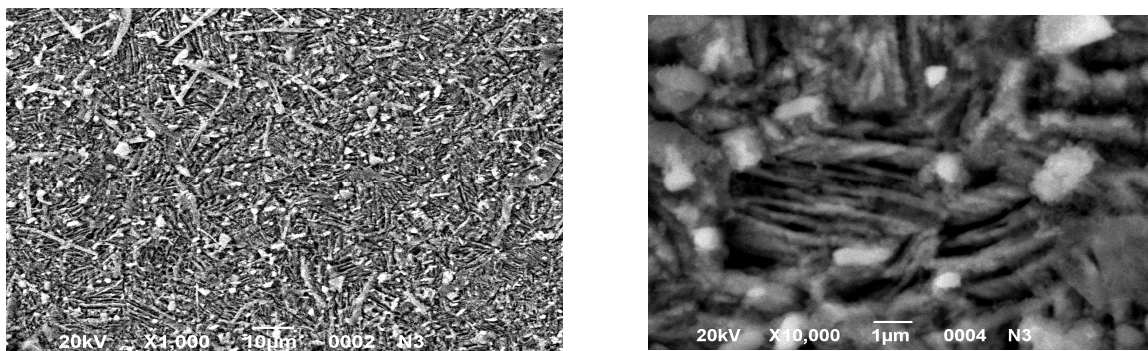
Це підтверджується порівнянням мікрофотографій протравленої поверхні в розчинах вище приведених складів (рис. 2).



a



б



В

Рисунок 2. Мікрофотографії поверхні бронзи БрБ2 після травлення при $\omega=74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ у розчинах складу, моль/л: а – $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3$; б – $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3 + 0.5 \text{ HCl}$; в – $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3 + 0.5 \text{ NH}_4\text{Cl}$

Швидкість розчинення БрБ2 у розчині складу $0.5 \text{ M FeCl}_3 + 1.5 \text{ M KNO}_3 + 0.5 \text{ M HCl}$ дещо вища за швидкість травлення у розчині 0.5 M FeCl_3 . Це можна пояснити тим, що розчинення мідної компоненти забезпечується взаємодією з іонами окислювача Fe^{3+} та утворенням хлоридних комплексів Cu(I) , але по мірі відпрацювання травильного розчину їх концентрація зменшується і розчинення буде уповільнюватися [8]. Отже, хлоридна добавка необхідна для підтримання розчинення мідної компоненти, в якості якої було застосовано HCl та NH_4Cl . Вища швидкість травлення БрБ2 у розчині з хлоридною кислотою. Можна припустити, що для берилію основним чинником розчинення є кислотність розчинів, яку підтримує саме добавка HCl .

Не спостерігається утворення щільних пасивуючих плівок на поверхні протравлених бронзових електродів в усіх досліджених травильних розчинах, що можна бачити на мікрофотографіях поверхні з БрБ2 (рис. 2 а-в).

На всіх зразках електродів зі сплаву БрБ2 після травлення помітні білі мілкі кристали. Можна передбачити сольову та оксидну природу цих кристалів. Це підтверджено результатами електронно-зондового мікроаналізу, оскільки фокусування електронного пучка на кристали показало наявність хлоридів.

Висновки

В роботі досліджено процес хімічного розчинення сплаву БрБ2, в результаті чого обрано склад розчинів для високошвидкісного травлення берилієвої бронзи БрБ2 – $0.5 \text{ M FeCl}_3 + 1.5 \text{ M KNO}_3 + 0.5 \text{ M HCl}$ і рівномірного травлення – 0.5 M FeCl_3 . Отримані результати мають велике значення в практичному використанні, оскільки дозволяють підібрати склад травильного розчину, що забезпечує травлення сплаву із заданими характеристиками та поповнюють базу наукових даних про травлення мідних сплавів.

Література

1. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы Отечественные и зарубежные марки.: Справочник / О.Е. Осинцев., В.Н. Федоров – М: Машиностроение, 2004. – 336 с.
2. Пастухова Ж.П. Пружинные сплавы меди / Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштад – М: Metallurgia, 1979. – 336 с.
3. Смирязин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирязин, Н.А. Смирязина, А.В. Белова – М.: Metallurgia, 1974. – 488 с.
4. Шевелёв И. Элементная база электроники / И. Шевелев // Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2006. – № 4. – С. 38-43.
5. Симаков А. Высоковольтный предохранитель для трекового детектора переходного излучения / А.Симаков // Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2006. – № 8. – С. 102-105.
6. Готра З. Ю., Смеркло Я. М. Получение зазора между электродами ЖКИ устройства / З.Ю. Готра, Я.М. Смеркло // Обмен опытом в радиопромышленности – 1976. – № 2. – С. 43-44.
7. Федоренко А.М. Применение метода относительной растворимости для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах / А.М. Федоренко, А.В. Сугак, А.А. Федоренко, В.М. Повстяной // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2012. – Т. 25(64) – № 2. – С. 274-278.

8. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов: монография / [Э. Б. Хоботова, Ларин В. И., Егорова Л. М. и др.]. – Х.: ХНАДУ, 2008. – 223 с.
9. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів: підручник / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, М.М. Волобуєв; за ред. М.Д. Сахненка. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 424 с.

References

1. Osintsev O.E. Med i mednyie splavyi Otechestvennyie i zarubezhnyie marki.: Spravochnik / O.E. Osintsev., V.N. Fedorov – M: Mashinostroenie, 2004. – 336 p.
2. Pastuhova Zh.P. Pruzhinnyie splavyi medi / Zh.P. Pastuhova, A.G. Rabshtad – M: Metallurgiya, 1979. – 336 p.
3. Smiryagin A.P. Promyshlennyye tsvetnyie metallyi i splavyi / A.P. Smiryagin, N.A. Smiryagina, A.V. Belova – M.: Metallurgiya, 1974. – 488 p.
4. Shevelyov I. Elementnaya baza elektroniki / I. Shevelev // Elektronika: Nauka, Tehnologiya, Biznes. – 2006. – № 4. – P. 38-43.
5. Simakov A. Vyisokovoltnyyi predohranitel dlya trekovogo detektora perehodnogo izlucheniya / A.Simakov // Elektronika: Nauka, Tehnologiya, Biznes. – 2006. – № 8. – P. 102-105.
6. Gotra Z. Yu. Poluchenie zazora mezhdru elektrodami ZhKI ustroystva / Z.Yu. Gotra, Ya.M. Smerkalo // Obmen opytom v radiopromyshlennosti. – 1976. – № 2. – P. 43-44.
7. Fedorenko A.M. Primenenie metoda otnositelnoy rastvorimosti dlya opisaniya protsessov kompleksobrazovaniya v geterogennyih sistemah / [A.M. Fedorenko, A.V. Sugak, A.A. Fedorenko ta In.] // Uchenyie zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im. V.I. Vernadskogo Seriya «Biologiya, himiya». – 2012. – T. 25(64) – № 2. – P. 274-278.
8. Himicheskoe rastvorenie medi i ee splavov v rastvorah razlichnogo sostava i optimizatsiya tehnologicheskikh protsessov travleniya metallov: monografiya / [E. B. Hobotova, Larin V. I., Egorova L. M. i dr.]. – H.: HNADU, 2008. – 223 p.
9. Teoretichni osnovi himiyi ridkisnih i rozsiyanih elementiv: pidruchnik / [M.D. Sahnenko, M.V. Ved, V.V. Shtefan, M.M. Volobuev]; za red. M.D. Sahnenka. – Harkiv: NTU «HPI», 2011. – 424 p.

Поступила в редакцию 25 августа 2014 г.

Л. М. Егорова. Оптимизация процесса химического травления сплава БрБ2.

Методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) исследован процесс химического растворения бериллиевой бронзы в растворах различного состава. Определены селективность растворения компонентов сплава БрБ2 и модификация поверхности сплава при химическом травлении в хлоридных растворах. Исследованы скорости травления бериллиевой бронзы и подобран состав раствора высокоскоростного травления. Показана возможность равномерного и высокоскоростного химического растворения бериллиевой бронзы в кислой среде в присутствии ионов хлора, нитрат-ионов и ионов-окислителя Fe^{3+} .

Ключевые слова: бериллиевая бронза, ионизация, травильный раствор, селективность растворения.

L. Egorova. The optimization of process of Cu98Be alloy chemical etching.

By means of rotating disk electrode (RDE) method beryllium bronze chemical solubilizing in solutions of various compositions has been researched. The dissolution selectivity of Cu98Be bronze components and alloy surface modification during chemical etching in chloride solutions were determined. The beryllium bronze etching rates have been analyzed and beryllium bronze high-rate etching solution compositions have been proportioned. The possibility of uniform and high rate chemical dissolution of beryllium bronze in acid medium with presence of chlorine ions, nitrate ions and ox-ions Fe^{3+} was shown.

Key words: beryllium bronze; ionization; etching solution; dissolution selectivity.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).