

П. Л. ПАШУЛЯ, С. О. ЛЕМИК, М. Є. ЗАЙКО

ДЕЯКІ ХІМІЧНІ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТУНІ ЛС 59-1 ПРИ НАПРЯМЛЕНОМУ РОЗМІРНОМУ РОЗЧИНЕННІ

Під час розмірного травлення виникають проблеми, пов'язані зі зменшенням бічного стравлювання, однак досліджень (особливо стосовно латуні) мало [6, 7]. Мідь, як і цинк, належить до анізотропних металів, отже, і латунь повинна мати такі ж властивості. А це, як відомо [3], має значення при захисті бічних граней рельєфу.

Розчинення латуні проводили у розчинах хлорного заліза $d1,385$ [3], практичну перевірку результатів здійснювали у травильній машині.

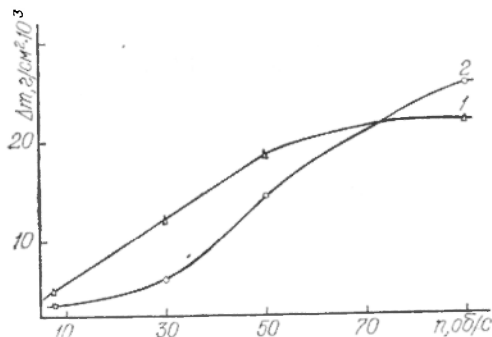


Рис. 1. Втрати Δm маси латуні в хлорному залізі з шавлевою кислотою при різній частоті обертання електрода:

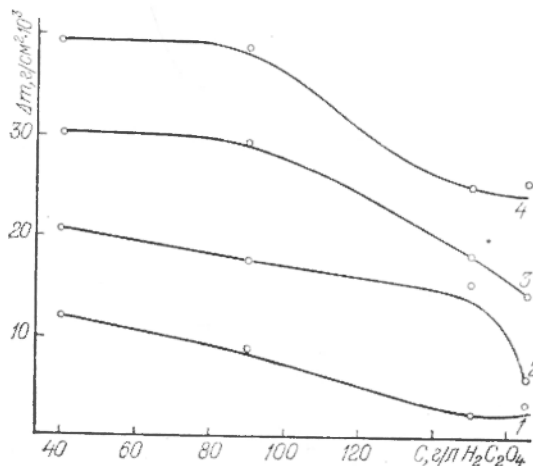
1 — майбутні пробіли; 2 — майбутні бічні грані.

Точний розмір дисків встановлювали за допомогою мікроскопа. Поверхню дисків перед травленням шліфували наждачним папером, знежирювали і хімічно полірували в дещо зміненому складі [8].

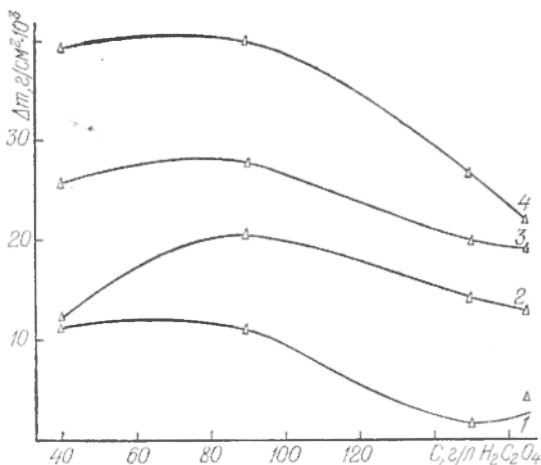
Спочатку досліджували вибірковість процесу травлення залежно від орієнтації кристалів у хлорному залізі без інгібіторів при частоті обертання диска 30 об/с. На підставі статистичних дослідів за розподілом Стьюдента (у цих умовах при $\sigma=0,0039$ для майбутніх пробілів і $\sigma=0,00417$ для майбутніх бічних граней пробіли на 5% розчиняються швидше, ніж бічні грані).

Швидкість травлення, яку визначали за втратою маси Δm дискового електрода, залежить, як і при розчиненні інших металів, від швидкості потоку травильного розчину, його концентрації, температури, типу та концентрації інгібітора. Як видно з рис. 1, швидкість розчинення латуні зростає зі збільшенням швидкості потоку травильного розчину, але кінетика розчинення майбутніх пробілів і майбутніх бічних граней дещо різна. Існує також певний оптимум гідродинамічних умов, при яких вибірковість швидкості розчинення найбільша. Наприклад, при частоті обертання електрода понад 60 об/с бічні грані травляться швидше, ніж пробіли. Зі зменшенням швидкості потоку вибір-

ковість зменшується. Такі залежності отримані як у розчинах чистого хлорного заліза, так і з різними концентраціями інгібітора. При концентрації щавлевої кислоти 40 г/л позитивна вибірковість травлення (захист бічних граней) відсутня, практично при всіх швидкостях потоку травлячого розчину майбутні бічні грані розчиняються швидше, ніж майбутні пробіли. При 90 г/л щавлевої кислоти позитивна вибірковість наявна за частоти обертання електрода до 40 об/с. Концентрації шав-



а



б

Рис. 2. Втрати Δm маси латуні залежно від концентрації щавлевої кислоти при різних частоті обертання електрода:

а — майбутні бічні грані; б — майбутні пробіли; 1 — 9,7; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 90 об/с.

левої кислоти нижче 40 г/л навіть стимулюють розчинення металу. При надмірних її концентраціях утворюються нещільні захисні плівки, які слабо зв'язані з металом. Як видно з рис. 2, зі зростанням концентрації щавлевої кислоти швидкість розчинення пробілів відбувається через максимум, який відповідає 90 г/л щавлевої кислоти. Разом з цим швидкість розчинення пробілів з відповідними градієнтами знижується. Із залежностей на рис. 2 найбільш цікавою виявляється залежність

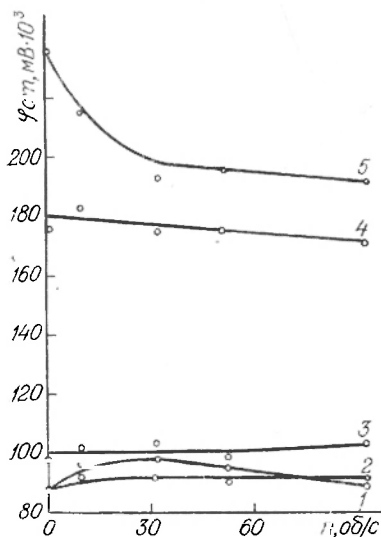


Рис. 3. Вплив частоти обертання електрода (n) на стаціонарні потенціали $\varphi_{ст}$ майбутніх пробілів у різних травильних розчинах: 1 — $\text{FeCl}_3 + 0,6$ г/л похідного роданиду; 2 — чисте FeCl_3 ; 3 — $\text{FeCl}_3 + +80$ г/л складного похідного винної кислоти; 4 — $\text{FeCl}_3 + 90$ г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 5 — $\text{FeCl}_3 + 165$ г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

40° пояснюється, таким чином, різною орієнтацією кристалів і неоднаковою активністю їх граней. За даними [1] для міді властиве правило Браве, згідно з яким відношення питомої вільної поверхневої енергії обернено пропорційне ретикулярній щільності упаковки атомів. Наприклад, для грані (111) вона в 1,5 рази вища, ніж для грані (100) відповідно до цього питома вільна енергія грані (100) приблизно в 1,5 рази вища, ніж грані (111). Грані з більшою поверхневою енергією адсорбційно активніші.

Латунь ЛС 59-1 відноситься до β -латуней. З наявністю у сплаві β -фази [5] пов'язують вибіркового захист бічних граней рельєфу [5]. У праці [2] вивчали анодне розчинення різних граней монокристала β -твердого розчину системи $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Ni}$ і виявили, що найбільша швидкість анодного розчинення міді наявна на грані (001), найменша на (111).

2, яка відповідає частоті обертання 30 об/с. За цієї частоти при концентрації щавлевої кислоти понад 150 г/л швидкість розчинення бічних граней різко падає з незначною зміною швидкості розчинення пробілів. Указана різниця швидкостей розчинення і створює необхідну вибірковість захисту бічних граней. Наприклад, бічні грані в цих умовах розчиняються у два рази повільніше від пробілів.

Перевірка результатів корозійних дослідів у травильній машині засвідчує добру узгодженість. При наскрізному контурному травленні деталей точної механіки на латуні ЛС 59-1 завтовшки 50 мкм у травильному розчині оптимального складу і при відповідних режимах травлення стравлення елементів зображення знаходиться у межах 10... 15 мкм.

Вибірковість швидкості травлення зрізів латуні під кутом

Відомо, що розчинення металів в електролітах — це переважно процес електрохімічний. Знак і величина потенціалу дають змогу судити про кінетику процесу та тип захисних добавок стосовно дії на парціальні процеси розчинення [4].

Як видно з рис. 3, швидкість потоку травильного розчину в широких межах (від 0 до 90 об/с) практично не впливає на зміну $\varphi_{ст}$ у чистому хлорному залізі при розчиненні майбутніх пробілів. Така ж майже картина при розчиненні майбутніх

Значення $-\varphi_{ст}$ і ΔE мВ у розчинах $FeCl_3$ з добавкою щавлевої кислоти при різних частотах обертання диска

Частота обертання електрода, об/с	Концентрація щавлевої кислоти, г/л											
	пробіли					бічні грані						
	—		90		165		—		90		165	
	$\varphi_{ст}$	$\varphi_{ст}$	ΔE	$\varphi_{ст}$	ΔE	$\varphi_{ст}$	$\varphi_{ст}$	ΔE	$\varphi_{ст}$	ΔE	$\varphi_{ст}$	ΔE
0	88	176	—89	236	—148	83	176	—93	206	—124		
9,7	92	183	—91	215	—123	86	188	—99	206	—120		
30	92	175	—83	193	—101	88	178	—90	205	—118		
50	91	176	—86	197	—101	89	167	—78	203	—113		
90	92	172	—81	192	—101	94	164	—70	190	—97		

П р и м і т к а. Знак мінус указує напрям зміщення потенціалу.

бічних граней — потенціал змінюється лише на 10 мВ (див. таблицю). Вплив інгібітора на стаціонарні потенціали залежить від його природи і концентрації. Наприклад, при 90 г/л щавлевої кислоти швидкість потоку майже не впливає на потенціали пробілів і досить слабо на потенціал саморозчинення бічних граней, який приблизно на 11 мВ зміщується у більш додатну область. При 165 г/л щавлевої кислоти $\varphi_{ст}$ пробілів досить різко (приблизно на 40 мВ) зміщується у більш додатну область при частоті обертання диска 30 об/с. У цих же умовах $\varphi_{ст}$ бічних граней плавно зміщується в усьому діапазоні швидкостей лише на 16 мВ.

Як видно з рис. 3, при інших інгібіторах (деякі похідні органічних кислот і роданідів) вплив швидкості потоку на стаціонарні потенціали незначний, незважаючи на те, що вони досить сильно гальмують розчинення латуні.

Абсолютна різниця стаціонарних потенціалів пробілів і бічних граней залежить від швидкості потоку і концентрації інгібітора. Найбільша різниця — 30 мВ наявна у статичних умовах розчинення при 165 г/л щавлевої кислоти. У решті випадків (див. таблицю) різниця не перевищує 12 мВ. Такі електрохімічні особливості процесу вимагають проведення спеціальних досліджень механізму розчинення.

За знайденим ΔE значення зміщення $\varphi_{ст}$ у хлорному залізі з інгібіторами відносно $\varphi_{ст}$ у чистому хлорному залізі щавлеву

кислоту можна віднести до активних катодних інгібіторів у всьому діапазоні швидкостей потоку травлячого розчину [4]. Інші випробувані інгібітори (рис. 3) належать до інгібіторів змішаного типу (анодно-катодних).

1. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. М., 1972. 2. Маршак И. К., Караваева А. П., Вавресюк И. В. Анодное растворение различных граней монокристалла β -твердого раствора системы Cu—Zn—Ni // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 4. С. 399—401. 3. Пашуля П. Л., Исмаїлов О. І. Зв'язок орієнтації кристалів і потенціалів саморозчинення мікроцинкових сплавів із захистом бічних граней друкуючих елементів // Поліграфія і видавнича справа. 1985. № 21. С. 34—39. 4. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977. 5. Ситник А., Аскадский Л. Однопроцессное травление латуни // Полиграфія. 1979. № 6. С. 20—21. 6. Ситник А., Аскадский Л., Кочин Б., Дерябин А. Печатные формы на латуни // Полиграфія. 1979. № 3. С. 32. 7. Ситник А., Аскадский Л., Полиновская Г., Полянский Н. Особенности травления форм на латуни // Полиграфія. 1980. № 2. С. 23—25. 8. Ямпольский А. М. Травление металлов. М., 1980.

Стаття надійшла до редколегії 08. 02. 86