
УДК 655.22

В. О. НАУМОВ, В. Г. ТУПІКОВ

КІНЕТИКА ОДНОСТУПЕНЕВОГО БЕЗЕМУЛЬСЬКОГО ТРАВЛЕННЯ МІКРОЦИНКУ

Згідно з адсорбційною теорією інгібування процесів травлення [2] швидкість розчинення формного матеріалу залежить від величини вільної поверхні Θ , яка змінюється у часі за рахунок адсорбції захисних добавок (інгібіторів травлення). У першому наближенні цю функцію можна вважати лінійною. Тоді у випадку одномірної кінетики

$$\frac{dh}{dt} = v_0(t) \cdot \theta_0(t), \quad (1)$$

де h — глибина травлення; v_0 — швидкість травлення у відсутність інгібіторів.

У праці [2] рівняння (1) розв'язане для випадку лангмюрівської адсорбції довільної кількості інгібіторів. Часткові розв'язання рівняння використані для опису кінетики одноступінчастого беземульсійного травлення мікроцинку (3) і мікромагнію (4).

Однак у загальному випадку поряд з ефектом блокування поверхні слід враховувати дифузійне гальмування в шарі солових продуктів реакції, який утворюється на поверхні формного матеріалу у витравлювальній порожнині. За аналогією з каталізом цей ефект можна назвати внутрідифузійним гальмуванням.

Розглянемо одновимірну кінетику травлення формного матеріалу, ускладнену як ефектом блокування, так і внутрідифузійним гальмуванням, припускаючи, що адсорбція інгібіторів відбувається у кінетичній галузі. Враховуючи обсяг статті, обмежимося розглядом односторонньої реакції першого порядку по травильній речовині T . Уважаємо також, що з розв'язку зовнішньої задачі нам відома концентрація T на границі сольового шару та розчину C (у відсутності зовнішньодифузійного гальмування вона дорівнює концентрації в ядрі потоку). Приклад розв'язання зовнішньої задачі наведено в [1].

З урахуванням зроблених припущень розв'язання задачі полягає у відшуванні розв'язку такої системи:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{MD}{\rho\delta} (C_0 - C_s), \quad (2)$$

$$\frac{D}{\delta} (C_0 - C_s) = K_0 \theta_0 C_p, \quad (3)$$

$$\theta_0 = \theta_0(t, C_1, C_2, \dots, C_n), \quad (4)$$

$$S = \kappa h, \quad (5)$$

$$C = C_s, z = h; C = C_0, z = \delta, \quad (6)$$

$$h = 0, \theta_0 = 1, t = 0, \quad (7)$$

де M і ρ — молекулярна маса і густина формного матеріалу; D — коефіцієнт дифузії, T ; C — його концентрація; C_i ($i = 1 \dots n$) — концентрація i -го ініціатора; δ — товщина сольового шару; K_0, κ — кінетичні константи. Рівняння (4) є розв'язком рівнянь кінетики процесів адсорбції-десорбції інгібіторів (математичний апарат для знаходження функції (4) розвинуто у праці [2]).

Дослідження асимптотичної поведінки розв'язку системи (2)–(7) свідчить, що при малих значеннях t залежність h від t можна апроксимувати виразом

$$h \approx \frac{D}{k_0 \kappa} (-1 + \sqrt{1 + 2M C_0 K_0 t / \rho}). \quad (8)$$

Разом з тим у випадку необоротної адсорбції інгібіторів крива $h(t)$ має горизонтальну асимптоту

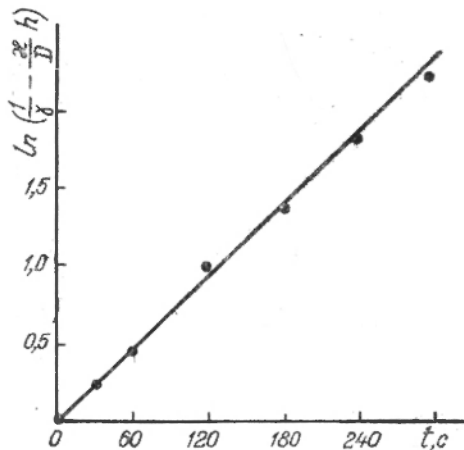
$$h_{\text{кр}} = \frac{M C_0 K_0}{\rho \sum_{i=1}^n K_i C_i}, \quad (9)$$

де k_i — константа швидкості адсорбції i -го інгібітора.

Загальний розв'язок системи (2)—(7) при необоротній адсорбції інгібіторів у найбільш компактному вигляді можна записати так:

$$\ln \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{x}{D} \frac{t}{h} \right) - \frac{v_0}{h_{кр}} \cdot t, \quad (10)$$

де $\gamma = v/v_0$ — безрозмірна швидкість травлення; v_0 — його початкова швидкість.



Кінетика травлення мікроцинку в розчинах HNO_3 і $H_2C_2O_4$.

Для експериментальної перевірки (10) використовували установку з диском, який повертається. Диски виготовляли з англійського мікроцинку Jetplate. Травлення проводили в комірці з об'ємом розчину 1 дм³. Температуру розчину підтримували в межах $25,0 \pm 0,5$ °С. Кількість цинку, який перейшов у розчин, визначали гравіметричним методом. Швидкість обертання диска вимірювали електронним тахометром. При добавці щавлевої кислоти, яка міститься у розчинах азотної кислоти, проявляється двояка дія: з одного боку, вона взаємодіє з іонами цинку, які утворюються під час реакції цинку з азотною кислотою, що призводить до випадання осадку дигідрату оксалату цинку і викликає внутрідифузійне гальмування процесу травлення, з другого — щавлева кислота, а точніше її аніони, хемосорбуються на поверхні цинку, що спричиняє ефект блокування. Тут ми не беремо до уваги того, що власне розчинення цинку в азотній кислоті відбувається щонайменше у двох напрямках, один з яких має електрохімічний механізм. Урахування цієї обставини надало б рівнянню такого вигляду:

$$\frac{D}{\delta} (C_0 - C_s) = K_{01} \theta_0 C_s^2 + K_{02} \theta_0^2 e^{-s_1(1-\theta_0)} f(C_s), \quad (11)$$

де r_1 і s_1 — константи.

Рівняння (11) переходить (з точністю до постійного множника) у рівняння блокування при $r_1 \rightarrow 1$ і $s_1 \rightarrow 0$. Система (2), (4)—(7), (11) не має аналітичного розв'язку; дослідження її чисельними методами продовжуються.

Можна, однак, припускати, що вклад другого члена правої частини рівняння (11) не вирішальний, оскільки частка вкладу електрохімічного механізму в загальному процесі розчинення мікроцинку в азотній кислоті в умовах прийнятої технології

травлення невелика. За кінетичними кривими $h=f(t)$ визначали v_0 і $h_{кр}$. Для оцінки X/D будували допоміжні графіки залежностей $1/v=f(h)$. Крива $1/v=f(h)$ має дві асимптоти: похилу, яка перетинає вісь $1/v$ у точці $1/v_0$, з кутовим коефіцієнтом X/v_0D і вертикальну $h=h_{кр}$. Уточнення параметрів кінетичної моделі проводили методом найменших квадратів. У результаті отримані лінійні анаморфози (10) кінетичних кривих.

Для прикладу на рисунку зображені експериментальні дані, одержані при швидкості обертання диска 420 рад. см^{-1} , концентрації щавлевої кислоти $0,6 \text{ моль/дм}^3$ і азотної кислоти $0,8 \text{ моль/дм}^3$. З рисунка видно, що експериментальні результати знаходяться у задовільній відповідності з теорією.

1. Крылов О. В., Энгельгардт Г. Р., Наумов В. А., Семина Е. В. Модель динамики процесса травления печатных форм в присутствии ингибитора // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 630.
2. Наумов В. А. Об адсорбционном механизме ингибирования процессов травления при изготовлении печатных форм // Фотомеханические процессы и материалы в полиграфии. М., 1984. С. 140.
3. Наумов В. А., Ровецкая Б. И., Уварова И. Ю., Никольская Л. П. Исследование влияния некоторых соединений на процесс безэмульсионного травления клише на микроцинке // Технология полиграф. производства. Омск, 1984. С. 46.
4. Наумов В. А., Семина Е. В., Варено Л. Г., Ганиев Д. Х. Безэмульсионное травление клише на магнии // Полиграфия. 1983. № 12. С. 26.

Стаття надійшла до редколегії 05.04.86