

КІНЕТИКА ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ АЛЮМІНІЄМ З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Контактне відновлення металів застосовується в промисловості для одержання проміжного шару при гальваноосажденні на активних металах та для очистки електролітів. У поліграфічній промисловості були зроблені спроби використати процес відновлення металів з неводних електролітів для виготовлення офсетних форм [1, 2, 3]. Проте таких досліджень до цього часу було мало.

Закономірності процесу контактного осаждення вивчені недостатньо. Одні автори твердять, що ріст плівки осажденного металу не лімітується товщиною осаду [4], інші вказують на гальмування реакції відновлення металу плівкою осаду, яка утворюється [5, 6].

Дана стаття присвячена результатам дослідження процесів контактного відновлення міді з неводних електролітів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі вивчено осаждення міді на алюмінії з ацетонових, спиртових та диметилформамідних розчинів та — для порівняння — нікелю з водного розчину. Склад електролітів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад досліджених електролітів

Назва електроліту	Склад електроліту
Ацетоновий	а) CuCl — 4%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2%, HCl (37%) — 4%, ацетон
Спиртовий	б) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9%, ацетон а) CuCl — 4%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2%, HCl (37%) — 4%, етиловий спирт б) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9%, етиловий спирт в) CuCl — 4%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2%, HCl (37%) — 4%, ізопропіловий спирт г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9%, ізопропіловий спирт
Диметилформамідний	а) CuCl — 4%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2%, HCl (37%) — 4%, диметилформамід
Водний	а) NiCl_2 — 40%, вода б) $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ — 20%, вода

При дослідженні процесу міднення вимірювався потенціал алюмінієвого електрода. Потенціал вимірювали на приладі ВЛУ-2 напроти насиченого каломельного електрода. Дані переобчислювали за водневою шкалою. Товщина осаду визначалась за різницею ваги зразка після міднення та після стравлення плівки осажденного металу азотнокислим (окисним) залізом, розчини якого не взаємодіють з алюмінієм.

За допомогою перегинів, а також методом відриву під навантаженням визначалась якість зчеплення осаду з основою. Використано реактиви кваліфікації не нижче «чистий». Для міднення використовувався незернений алюміній марки АІН.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В електролітах з 6,9% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в етиловому, ізопропіловому спиртах та в ацетоні потенціал алюмінію позитивний на протязі всього часу міднення.

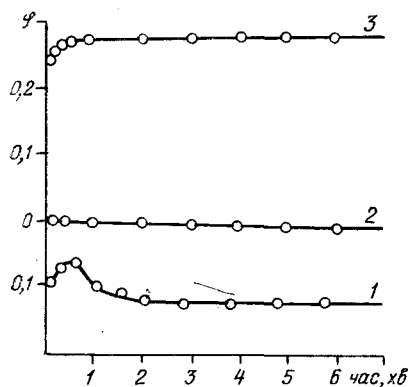


Рис. 1. Зміна потенціалу алюмінію в залежності від часу міднення в електролітах складу:

1 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9% в ізопропіловому спирті, 2 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9% в етиловому спирті, 3 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 6,9% в етиловому спирті (обезводженому).

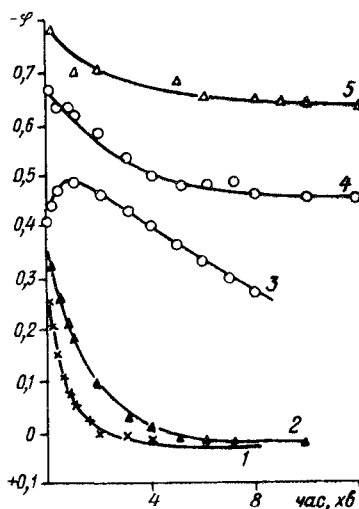


Рис. 2. Зміна потенціалу алюмінію в залежності від часу в різних електролітах:

1 — електроліт 1а; 2 — електроліт 2а; 3 — електроліт 3; 4 — електроліт 4а; 5 — електроліт 4б.

На рис. 1 подані потенціометричні криві для досліджених електролітів.

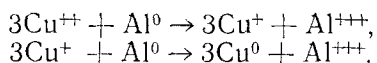
У всіх випадках осад був погано зчеплений з основою, легко відшаровувався при перегинах зразка на 30—60°.

Дослідження Н. С. Цветкова і О. С. Заречнюка [1] показали, що застосування обезводненого етилового спирту та обезводненої хлорної міді дозволяє одержувати осади доброї якості. При застосуванні способу занурення в цьому електроліті справді були одержані міцно зчеплені осади. При цьому потенціал зразка на протязі тривалого часу знаходиться у від'ємній області. Введення 0,3% води в електроліт різко погіршує зчеплення осадів, а потенціал стає позитивним.

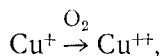
Погіршення якості зчеплення при додаванні дуже малої кількості води в електроліт дає можливість пояснити негативні результати при спробах впровадження способу виготовлення офсетних друкарських форм з хімічним мідненням.

При застосуванні способу натирання полегшується доступ в електроліт вологи та кисню повітря, внаслідок чого попередньо обезводжений електроліт швидко втрачає свої позитивні властивості.

Контактне відновлення двовалентної міді алюмінієм відбувається у дві стадії:



Розчинення кисню повітря в електроліті призводить до окислення одновалентної міді в двовалентну:



а введення вологи підвищує активність і значно посилює паразитичний процес розчинення міді [4].

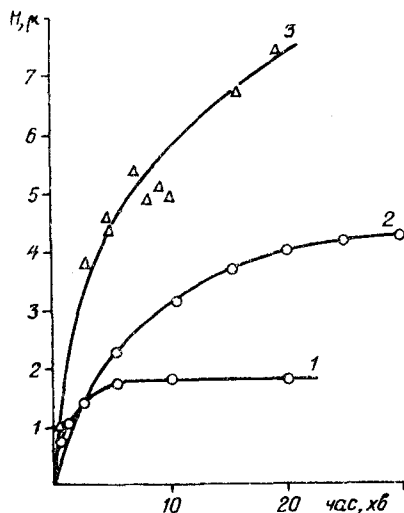


Рис. 3. Залежність товщини осаду від часу нанесення в електролітах: 1 — електроліт 2в; 2 — електроліт 3; 3 — електроліт 4а.

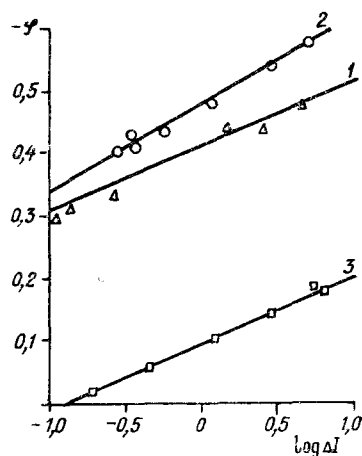


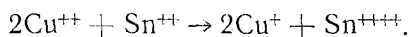
Рис. 4. Залежність логарифму густини струму від величини компромісного потенціалу електрода в електролітах: 1 — електроліт 3; 2 — електроліт 2в; 3 — електроліт 4а.

Зменшення від'ємного значення потенціалу електрода свідчить, мабуть, про руйнування комплексних сполук іонів міді та спирту. Чим тривкіша комплексна сполука в розчині, тим більш від'ємний потенціал алюмінію, тим вища його відновлююча здатність [5].

Для перевірки цього положення надалі як неводний розчинник використовується диметилформамід, який дає тривкі сполуки комплексного типу з неорганічними солями [7].

В диметилформамідному розчині хлорної міді відновлення міді алюмінієм взагалі не відбувається. В розчині хлористої міді утворюється мідний осад, міцно зчеплений з металом-основою, який легко стравлюється під дією іонів двовалентної міді.

Щоб уникнути впливу Cu^{++} , в розчин вводилось хлористе олово, яке відновлює іони Cu^{++} до Cu^+ за реакцією:



Потенціометричні криві для ряду електролітів наведені на рис. 2. Як видно, абсолютні значення потенціалів алюмінію зменшуються з часом. Найменша швидкість падіння потенціалу спостерігається при мідненні в електроліті на диметилформаміді. Одержати задовільні осад міді з водних розчинів не вдається. Тому кінетика контактного відновлення металів з водних середовищ вивчалась на прикладі контактного відновлення нікелю.

Одержані дані вказують, що реакція підпорядковується тим самим закономірностям, що й реакція відновлення міді з неводних електролітів.

Була вивчена кінетика зростання товщин осаду. Відповідні дані наведені на рис. 3. Виразно видно, що швидкість зростання товщин осаду зменшується з часом.

Кількість осадженого металу можна виразити через кількість електрики, що пройшла. Тоді при побудові залежності величини потенціалу від логарифма густини струму для процесу контактного відновлення одержуємо пряму лінію, яка описується рівнянням:

$$\varphi = a + b \lg i, \quad (1)$$

де a і b — постійні величини (рис. 4).

Оскільки при зануренні металу в розчин утворюється короткозамкнутий гальванічний елемент, кінетика реакцій на його електродах повинна бути підпорядкована рівнянням електрохімічної кінетики.

Тому що катод короткозамкнутого елемента дуже поляризований, то для швидкості катодного процесу можна написати таке співвідношення:

$$i_k = k C_0 \exp \left[- \frac{\beta n F \varphi - (1 + \beta) n F \psi}{R T} \right], \quad (2)$$

де C_0 — концентрація в об'ємі,
 F — число Фарадея,
 R — газова постійна,
 T — температура,
 n — число електронів, які беруть участь в реакції,
 ψ — електрокінетичний потенціал,
 k, β — константи.

Розв'язуючи рівняння (2) відносно φ , одержуємо:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\beta n F} \ln i_k. \quad (3)$$

Це співвідношення аналогічне емпіричній формулі (1).

На підставі експериментальних даних були обчислені значення величин $\frac{RT}{\beta n F}$ і β для різних електролітів (табл. 2).

Ці величини близькі до значень $\frac{RT}{\beta n F}$ і β для процесів гальваносадження.

Таким чином встановлено, що процес контактного відновлення підпорядковується основному рівнянню електрохімічної реакції. Тому швидкість контактної реакції в значній мірі повинна визначатись величиною зрушення потенціалу від рівноважного значення. Велика товщина осаду може бути одержана тільки в тому випадку, коли від'ємне значення потенціалу електрода достатньо велике і мало змінюється з часом. З усіх досліджених нами неводних електролітів найбільшу

Таблиця 2

Значення $\frac{RT}{\beta nF}$ і β для електролітів контактного відновлення

Склад електроліту	$\frac{RT}{\beta nF}$	β
Ізопропіловий спирт, CuCl — 4%, HCl (37%) — 4%, SnCl ₂ · 2H ₂ O — 2%	0,11	0,54
Диметилформамід, CuCl — 4%, HCl (37%) — 4%, SnCl ₂ · 2H ₂ O — 2%	0,15	0,39
Вода, NiCl ₂ — 40%	0,15	0,17

стабільність потенціал алюмінію має в електроліті на диметилформаміді, що узгоджується з даними про товщину плівки осадів. Найбільша товщина контактного осаду була одержана в електроліті для нікелювання, потенціал алюмінію в якому має найбільше значення.

Окремо слід зупинитись на досягненні міцного зчеплення осаду з основою. З мідних осадів найбільшу міцність зчеплення з основою мають осаді, одержані з розчину на диметилформаміді. Відповідні дані наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Міцність зчеплення мідних контактних осадів з алюмінієм

Склад електроліту	Міцність зчеплення (в кг/см ²)
CuCl — 4%, SnCl ₂ · 2H ₂ O — 2%, HCl (37%) — 4%, ацетон	Нема
CuCl — 4%, SnCl ₂ · 2H ₂ O — 2%, HCl (37%) — 4%, ізопропіловий спирт	Нема
CuCl — 4%, SnCl ₂ · 2H ₂ O — 2%, HCl — 4%, диметилформамід	7,8

Таким чином, електроліт на основі диметилформаміду дозволяє одержувати осаді, придатні в практиці виготовлення офсетних друкарських форм. При цьому якість міді не поступається перед електролітичною.

ЛІТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, О. С. Заречнюк. Омеднение алюминия способом контактного восстановления. ЖПХ, № 3, 1960.
2. Н. В. Славинский. Биметаллические офсетные формы на алюминии с химическим меднением печатающих элементов. «Новое в полиграфии», вып. 12, К., 1960.
3. Е. И. Беркман. Изготовление биметаллической офсетной печатной формы на алюминии с химическим меднением. «Полиграфическое производство», № 6, 1958.
4. В. В. Стендер. Прикладная электрохимия. Харьков, 1961.

5. Б. В. Дроздов. Контактное восстановление меди в никелевых электролитах никелевым порошком. Труды Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. К., 1949.
6. Б. В. Дроздов. Энергия активации контактного восстановления меди из раствора никелевым порошком. ЖПХ, № 3, 1960.
7. Е. Н. Васенко. Комплексообразование в растворах формамида. ЖФХ, № 6, 1949.

Ю. Н. БЕРЕЗЮК, С. Д. КАЗЬМИН, В. С. ЛАБИНСКИЙ

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ АЛЮМИНИЕМ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Резюме

При изучении кинетики контактного восстановления металлов из водных и неводных электролитов алюминием установлено, что контактное восстановление подчиняется основному закону электрохимической кинетики. Наиболее качественные осадки получаются при использовании электролита на диметилформамиде за счет получения продолжительного отрицательного потенциала.

Ju. N. BERESYUK, S. D. KAZMIN, V. S. LABINSKY

ON THE KINETICS OF METAL'S REDUCTION BY ALUMINUM FROM NON-WATER SOLUTIONS

S u m m a r y

When investigating the kinetics of metal's reduction by aluminum from water and non-water solutions it was established, that the contact reduction submits to the basic law of electrochemical kinetics. The depositions of best quality are obtained when using an dimethylformamide solution, by the providing of a long-time negative potential.
