

УДК 541.135;

ЭФИРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ АЛЮМИНИРОВАНИЯ

А. Л. Левинскас

В обзоре подробно рассматриваются эфирные электролиты, широко используемые в настоящее время для получения высококачественных алюминиевых покрытий и матриц при комнатных температурах. На основании новейшей классификации эфирных электролитов обсуждаются важнейшие положения теории электродных процессов в эфиратных средах. Кратко перечислены области и перспективы промышленного использования процессов электролитического алюминирования.

Библиография — 106 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1236
II. Эфирно-аминовые и эфирно-гидридные электролиты	1236
III. Новая классификация эфирных электролитов	1239
IV. Основы теории электродных процессов в эфиратной среде	1240
V. Перенапряжение гидридного водорода	1251
VI. Использование эфирных электролитов в промышленности	1252

I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс электролитического алюминирования позволяет получать покрытия и гальванопластические матрицы, обладающие разнообразными физико-механическими свойствами и вместе с тем отвечающие сложным требованиям, которые предъявляются к таким покрытиям современным приборостроением, электротехникой, радиоэлектроникой, космической техникой и оптикой. Наиболее перспективно применение работающих при комнатных температурах эфирных электролитов. В последнее десятилетие их использовали в ряде технологий и производственно-технологических разработок. Опыт эксплуатации эфирных электролитов обогатил гальванотехнику принципиально новыми приемами электроосаждения в герметизированных электролизерах. Кроме того, группа эфирных электролитов алюминирования является актуальным объектом электрохимического исследования. К настоящему времени накоплено большое количество данных по составу, химическим, электролитическим, физико-химическим свойствам эфирных электролитов, по характерным особенностям электрокристаллизации применительно к неводным средам. Совокупность этих сведений относится, согласно терминологии Бокриса¹, к ионике и электродике неводных растворов и фаз в жидким состоянии — к важным разделам новейшей электрохимии.

В обзоре рассмотрены и систематизированы все известные эфирные электролиты алюминирования, изложены важнейшие результаты их электрохимического исследования.

II. ЭФИРНО-АМИНОВЫЕ И ЭФИРНО-ГИДРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Одно из ранних исследований по эфирным электролитам алюминирования — разработка Дюма и Мурфи эфирно-аминовых ванн^{2, 3}. Состав эфирно-аминовых электролитов в общих чертах может быть охарактери-

зован следующим соотношением исходных для синтеза компонентов: безводный хлорид алюминия (в среднем 10—45 мол. %); алкиламин, включающий до трех алкильных групп и до двенадцати атомов углерода в молекуле (20—40 мол. %); алифатический простой эфир, включающий до шести атомов углерода (30—80 мол. %). Электролиты синтезируются путем добавления эфирного раствора галогенида алюминия к охлаждаемому, разбавленному эфиrom амину при помешивании. Согласно утверждению авторов, рафинированный электролитический алюминий осаждается в широком интервале катодной плотности тока (до 0,130—0,140 a/cm^2 включительно), однако необходима предварительная проработка током. Рабочая температура эфирно-аминовых ванн — в основном 20—30° С. Герметизирующий газ — сухой азот или аргон. Наилучшие результаты электролиза были получены в электролитах, синтезированных при использовании следующих компонентов: *n*-бутиламина, этилгексиламина, а также диэтилового, дипропилового, этилбутилового эфира или тетрагидрофурана.

В работах Бреннера неоднократно отмечается неудовлетворительная воспроизводимость состава эфирно-аминовых электролитов. Мензис и Солт⁴ в дальнейшем показали, что воспроизводимость обеспечивается полностью только при использовании химически чистых компонентов и анодов из особо чистого алюминия. Авторы усовершенствовали технологию подготовки эфирно-аминовых ванн к работе и приемы их эксплуатации, в результате чего были получены высококачественные эластичные алюминиевые осадки толщиной до 1—2 мм при среднем выходе по току 78—80%. Следовательно, эфирно-аминовые электролиты применимы как для целей гальваностегии, так и гальванопластики.

Значительное влияние на развитие исследований эфирных электролитов алюминирования оказала разработка методики процесса NBS (Национальное бюро стандартов, США), осуществленная Бреннером на основе предложенной им же эфирно-гидридной ванны^{5—9}. Состав эфирно-гидридного электролита, выраженный в соотношениях исходных компонентов, следующий: безводный хлорид алюминия (1—4 M); гидрид лития (0,5—1,0 M) или гидрид лития — алюминия (0,1—0,4 M); диэтиловый эфир (абсолютированный). Электролит синтезируется путем смешивания компонентов различными способами, однако всегда должны обеспечиваться оптимальные условия реакций Виберга — Шлезингера¹⁰.

Эфирно-гидридный электролит обладает превосходными гальваническими качествами. Алюминиевый осадок содержит лишь следы тяжелых металлов. При толщине 20—25 μm осадок плотный, мелкокристаллический, эластичный. Эти качества, как и стопроцентный выход алюминия по току, сохраняются при различных скоростях электрокристаллизации — до величин порядка 0,10—0,15 a/cm^2 включительно. В электролите NBS могут получаться и гальванопластические слои толщиной до 2—5 мм. Специальные приемы гальванопластики позволяют фактически свободно варьировать толщиной матрицы. Эфирно-гидридный электролит NBS обычно герметизируют под сухим азотом или аргоном. Экспонирование его зеркала на воздухе во время замены подвесок должно быть сведено к минимуму. При соблюдении требований тщательной герметизации, периодичности фильтрования, корректировки, периодической замены отработанного анолита продолжительность непрерывной работы ванны в диапазоне комнатных температур достигает 15—18 месяцев. Бреннером были предложены и другие эфирно-гидридные электролиты, компонентами которых являются гидриды натрия или калия, плавленый бромид алюминия, этилбутиловый, дигидробутиловый, дифениловый эфиры, анизол, фенетол и т. д.¹¹. Однако катодный осадок

наилучшего качества и наиболее высокая работоспособность ванн свойственны только процессу NBS.

Успешная разработка эфирно-гидридного электролита алюминирования позволила Бреннеру в дальнейшем обратиться к исследованию возможностей синтеза аналогичных гидридных систем. Так, из смешанного эфирно-гидридного — боргидридного электролита им были получены сплавы Ti—Al, Ti—Zr, Be—B, Mg—Zr, Mg—Ti, Mg—Be, а из эфирно-гидридного — Be—Al, Mg—Al¹²⁻¹⁴. Впоследствии методика получения сплава Be—Al была усовершенствована Луи и Гидотти¹⁵. Необходимо отметить, что все катодные осадки перечисленных сплавов формируются в виде порошка или напряженных покрытий. Поэтому методика их электроосаждения имеет сугубо теоретическую ценность.

Некоторые гальванотехнические вопросы процесса NBS рассматривались в работах других исследователей. Микроскопическое изучение структуры и свойств алюминиевого осадка в зависимости от его толщины и природы материала катода провели Эльце, Ланге и Мейер¹⁶. Изменения в морфологии, текстурных признаках и микротвердости осадка при продолжительной работе ванны (до 1200 *a·час*) электронно-микроскопически исследовали Адиссон, Гаррис и Нобль¹⁷. Высокую степень чистоты алюминиевого осадка, осаждаемого из эфирно-гидридного электролита, спектроскопически и рентгенодифрактометрически подтвердили Хаяши и Ишида^{18, 19}, а Такахashi и Номура уточнили условия достижения оптимального режима электролиза²⁰.

Потребность в усовершенствовании режимов работы эфирно-гидридных ванн привела к созданию так называемых модифицированных эфирно-гидридных электролитов алюминирования. Макгро²¹, а впоследствии Смит и Макгро²² предложили «нелетучий» гидридный электролит с повышенной до 85—90°C точкой воспламенения (электролит Lovet). По сравнению с эфирно-гидридным электролитом NBS электролит Lovet содержит лишь незначительную часть диэтилового эфира в свободном состоянии. Присутствие в составе Lovet концентрата алановых комплексов требует особо надежной его защиты от углекислоты воздуха. Недостатком Lovet является несколько пониженная электропроводность [(0,7—0,8) · 10⁻³ ом⁻¹ · см⁻¹], вследствие чего требуются увеличенные напряжения. В дальнейшем были подобраны и синтезированы специальные ионизирующие добавки. Наиболее эффективным оказался хлорид 2-этоксиэтилтриметиламмония, добавки которого в Lovet повышают электропроводность до (0,1—0,2) · 10⁻¹ ом⁻¹ · см⁻¹. Вариант модифицированного гидридного электролита Lovet (электролит Etmac) повышенной электропроводности был предложен Макгро и усовершенствован Бичем, Макгро и Фостом^{23, 24}. Алюминиевый осадок, получаемый в Etmac, менее эластичен, микротвердость его почти в два раза превышает среднюю микротвердость электролитического алюминия.

Группа модифицированных эфирно-гидридных электролитов с усложненным составом разработана японскими исследователями — Ишибаши, Ханамурой, Иошио, Курата и др.²⁵⁻³². Состав электролитов определяли по оптимальному соотношению объемных долей эфира (тетрагидрофуран или его производные — 2,3-дихлортетрагидрофуран, 2-метил-3-хлортетрагидрофуран, 3-бромтетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 2-диметилтетрагидрофуран) и углеводорода (бензол, хлорбензол, толуол, ксиол, дихлорбензол, хлортолуол). Так, например, в одном из вариантов набор компонентов модифицированного электролита содержал: 58 об.% тетрагидрофурана; 42 об.% углеводорода; хлорид алюминия (0,7—1,0 M); гидрид лития — алюминия (0,2—0,7 M). Катодная плот-

нность тока $0,01—0,05 \text{ а/см}^2$, рабочая температура комнатная, толщина покрытий до $0,1 \text{ мм}$, чистота осадка 99,999 вес. %. Роль углеводородной добавки заключается в увеличении электропроводности. В качестве других добавок могут быть использованы диэтиловый, дипропиловый, изо-пропиловый или дибутиловый эфиры, в качестве блескообразователей — хлорид поливинила или 1,2-дихлорэтан. В отдельных случаях блестящие покрытия получают анодированием в том же электролите.

В вышеупомянутых работах в основном решались вопросы, касающиеся состава, синтеза, стабильности, производительности эфирных электролитов, устанавливались оптимальные режимы электролиза, принципы герметизации и корректировки ванн, изучались физико-механические и морфологические свойства алюминиевых осадков. Систематические исследования по теории и кинетике электродных процессов, если не считать нескольких работ по частным вопросам, отсутствуют.

Конор и Бреннер¹¹, Клей, Гардинг и Стимец¹³ накопили большой фактический материал по электропроводности эфирных растворов галогенидов алюминия и эфирно-гидридного электролита, установили соотношения компонентов при максимальной электропроводности в общем объеме, в католите или анолине, изучили перенос гидридной составляющей. На основании установленных соотношений компонентов (гидрида лития и галогенида алюминия) авторы высказывают предположение относительно вида ионов, способствующих электрокристаллизации алюминиевого осадка. Исходя из аналогичной корреляции электропроводности с составом, Ишибаши и Иошио²⁶ сделали попытку объяснить природу ионизации модифицированного тетрагидрофураном электролита. Как справедливо в свое время было отмечено Кесслером, Аллатовой и Осиповым³⁴, подобные определения типа ионизации ($\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$, $\text{Li}^+\text{AlH}_2\text{Cl}_2^-$, $\text{Li}^+\text{AlHCl}_3^-$ и т. д.) проводятся без должного учета свойств алановых комплексов, особенностей химического состава и строения фаз эфирных электролитов.

Отдельные тафелевские зависимости, полученные в интервале низких катодных плотностей тока, представлены в работах Хаяши, и Ишида^{18, 19}, Такахashi и Номура²⁰.

III. НОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭФИРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Систематическое исследование эфирных электролитов с использованием разнообразной электрохимической методики проводится в нашей лаборатории^{35, 36}. Объектом исследований являются главные группы электролитов: эфирно-гидридный NBS, эфирно-гидридный Lovet, эфирно-аминовые, а также предложенные нами эфиратные, эфирно-аммиачный и эфирно-дативные электролиты. Общность их химических и электрохимических свойств обусловлена идентичностью распределения ингредиентов во всех перечисленных группах.

Структурная и электролитическая основа всех фаз эфирных электролитов — сольватированный эфиром эфират галогенида алюминия (хлорида или бромида). В качестве основной составляющей молекулярного комплекса в принципе может выступать не только диэтиловый эфир, но последний наиболее доступен, удобен в обращении и вместе с тем обеспечивает наилучшие гальванотехнические показатели.

Степень сольватации эфирата различна. С увеличением содержания эфира возникает в общем незначительный его избыток над сольватирующей частью — так называемый свободный эфир, который существует во всех эфирных электролитах, за исключением эфиратных³⁷.

Следующий, существенный для строения эфирных электролитов (за исключением эфиратных), ингредиент — вещество (или набор веществ), интенсивно связывающее слабо сольватированные эфирами протоны. В качестве этого ингредиента применяются: а) некоторые органические основания с большими численными значениями показателей кислотных констант нестабильности, отличающиеся преобладающим *n*-донорным (дативным) действием,— пирролидин, гексаметиленимин, пиперидин, этиламиноциклогексан, морфолин, N-метилморфолин, бензимидазол, индол (эфирно-дативные электролиты³⁸); *n*-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин (эфирно-аминовые электролиты³⁹); б) аммиак (эфирно-аммиачный электролит⁴⁰); в) гидридная смесь (ГС), т. е. набор продуктов реакций Виберга — Шлезингера (алановых комплексов)⁴¹⁻⁴⁸, получаемый в условиях синтеза эфирно-гидридных электролитов (электролиты NBS, Lovet, Etmac⁴⁹⁻⁵³).

Сочетание перечисленных выше ингредиентов существенно для достижения оптимальных режимов работы эфирных электролитов.

IV. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭФИРАТНОЙ СРЕДЕ

Эфират галогенида алюминия является 1—1 молекулярным аддуктом вакантно-орбитальной кислоты высокой степени кислотности $\text{Al}\Gamma_3$ и *n*-донора — диэтилового эфира: $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ · эфир и $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ · эфир («эфир» — сольватирующая часть эфира). По сравнению с другими основаниями диэтиловый эфир относительно $\text{Al}\Gamma_3$ проявляет одно из самых интенсивных дативных взаимодействий.

Термохимическая характеристика: теплота образования молекулярных комплексов (кристаллическое состояние) $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\Delta H_{\text{обр.}}^{\text{K}} = -18,6 \pm 0,2$; $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\Delta H_{\text{обр.}}^{\text{K}} = -23,2 \pm 0,2$; теплота образования $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\Delta H_{\text{обр.}} = -247,91 \pm 0,95$ при теплоте образования самого акцептора AlCl_3 $\Delta H_{\text{обр.}} = -170,77 \pm 0,25$ ккал/мол⁵⁴⁻⁵⁸.

Высокая стабильность эфирата галогенида алюминия была подтверждена путем изучения физико-химических диаграмм состояния двойных⁵⁹ и тройных^{60, 61} систем, а также спектроскопически⁶². Таким образом, особенности электродных процессов в эфирных электролитах в сущности должны определяться электролитическими свойствами и природой ионизации эфирата, а влияние остальных ингредиентов косвенное. Согласно термохимическому подсчету, данным ИК-спектрофотометрии и спектроскопии КР применительно к кристаллическому состоянию, данным ИК-спектрофотометрии и ПМР применительно к растворам^{34, 62-66}, тип ионизации эфирата (и некоторых родственных молекулярных комплексов) обусловлен термодинамически выгодной стабильной тетраэдрической структурой $\text{Al}\Gamma_4^-$ и конкурентным взаимодействием связей $\text{Al} - \text{O}$ и $\text{Al} - \Gamma$ (дативные связи):



Учет димеризации галогенида алюминия в расплавах и растворах приводит к тождественной схеме:



Наиболее простая в структурном отношении среди эфирных электролитов электрохимическая система — эфиратный электролит (область расплавов влево от дистектики над линией ликвидуса диаграммы состояния системы бромид алюминия — диэтиловый эфир⁶⁷). Дистектика

(рис. 1) отвечает эквимолярному составу комплекса $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Специфичность состава эфиратных электролитов состоит в полном отсутствии *n*-донорных добавок и свободного эфира; молекулы эфирата подвергаются ионизирующему действию гомеополярных димеров бромида алюминия^{68, 69}. Следует заметить, что область вправо от дистектики относится к эфирному раствору бромида алюминия (эфират в избытке свободного эфира) — исходной смеси для синтеза всех остальных эфирных электролитов.

При наличии в эфиратном электролите ионизации типа (1), (2) стадии процесса электроосаждения алюминия в присутствии активного акцептора Al_2Br_6 таковы: восстановление сложного катиона с выделением нестабильных ионов Br^- и молекул свободного эфира; присоединение Br^- к Al_2Br_6 с образованием особо стабильной структуры AlBr_4^- .

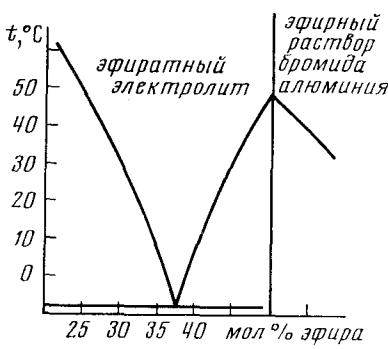


Рис. 1

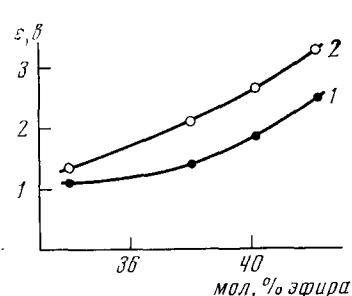


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояния системы бромид алюминия — диэтиловый эфир.

Рис. 2. Пример изоомических полиграфий катодной поляризации жидкого галлиевого электрода. 1 — электропроводность электролита $\kappa = 2,0 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $i_k = 0,02 \text{ а/см}^2$, интервал температур 25—50° С.

Рис. 3. Кривая катодной поляризации медного электрода. Электролит — 38 мол.% эфира; развертка — 2,0 в/мин; $t = 20^\circ\text{C}$ (электрод сравнения — платина).

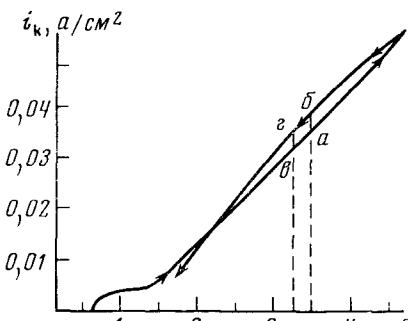


Рис. 3

присоединение эфира к Al_2Br_6 ; перенос AlBr_4^- из катодного пространства; перенос ионов $\text{AlBr}_n \cdot \text{эфир}^{(2/n)+}$ ($n=1, 2$) к катоду. В результате происходит перераспределение вещества в электролите (при наличии мембраны между католитом и анолитом) — эфир переносится сольватированными катионами в католит. Перенос эфира уменьшает плотность католита (изотермический переход влево от дистектики означает увеличение плотности расплавов — рис. 1). Коэффициент изменения плотности работающего электролита во времени $\Delta\rho = -0,025 \text{ г/см}^3$ на 1 а.час (католит); $\Delta\rho = 0,021 \text{ г/см}^3$ на 1 а.час (анолит). Стадии не затруднен-

ного стерическими эффектами присоединения продуктов распада комплексного катиона к Al_2Br_6 более отчетливы при повышении температуры и увеличении содержания свободного акцептора. Такое изменение условий восстановления катиона понижает перенапряжение алюминия, что отчетливо показывают изоомические полтермы катодной поляризации (рис. 2). Понижение содержания акцептора Al_2Br_6 в некоторой мере должно увеличивать вес диффузионных ограничений катодного процесса, так как обогащение поверхностного слоя электрода эфиrom в момент восстановления катионов становится при этом более отчетливым. Эффективная энергия активации катодного процесса соответственно уменьшается (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1
Эффективная энергия активации катодного процесса, ккал/моль

ϵ, e	Мол. % эфира				ϵ, e	Мол. % эфира			
	41	38	36	32		41	38	36	32
2,00	5,6	7,1	7,8	8,0	2,95	4,8	5,7	6,2	6,9
2,48	5,5	5,8	6,4	7,1	3,43	4,5	5,1	5,3	6,4

Возникающие у поверхности катода молекулы эфира сложным образом взаимодействуют со средой электролита. После упомянутого обогащения эфиrom поверхности электрода следует присоединение эфира к Al_2Br_6 или к катионам, внутренняя сфера которых способна содержать несколько молекул основания. Взаимодействие с катионами начинает преобладать, когда содержание акцептора Al_2Br_6 в электролите уменьшается. Захват молекул эфира внутренней сферой катиона повышает напряжения структуры. Следовательно, восстановление такого катиона происходит облегченно, а скорость процесса при постоянном потенциале увеличивается. Этот вывод подтверждается экспериментом (см. рис. 3): гистерезисная ветвь поляризации, как правило, проходит выше, чем прямая, так как в области переключения развертки потенциала на обратный ход катионы приобретают дополнительную активность. На рис. 3 превышение тока показано как отрезок ab или ag , $\Delta i_k > 0$. Значения Δi_k поникаются с повышением температуры ($\Delta i_k / \Delta t = -0,00023 \text{ а/см}^2$) и с увеличением содержания Al_2Br_6 в электролите (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Превышение гистерезисной ветви Δi_k ,
 $\text{а/см}^2 (t=20^\circ\text{C},$ развертка 2, в/мин,
электрод Cu)

Состав электролита, мол. % эфира	Δi_k	
	$\epsilon=3,25 \text{ e}$	$\epsilon=3,50 \text{ e}$
40	0,54	0,47
36	0,47	0,40
31	0,33	0,22

ТАБЛИЦА 3
Анодный выход алюминия по току
(электролит 38 мол. % эфира;
 $i_a=0,005 \text{ а/см}^2; t=22^\circ\text{C}$)

об/мин	$\eta_a, \%$	об/мин	$\eta_a, \%$
—	93,5	1000	101,3
600	98,1	1500	106,8

Во внутренней сфере катиона наряду с эфиrom присутствуют до двух атомов донора Br^- , которые, выделяясь в общей электродной реакции и взаимодействуя с молекулами акцептора, стимулируют анодный поток ионов AlBr_4^- (или Al_2Br_7^-). В момент выключения катодного импульса тока увеличение поверхностной концентрации AlBr_4^- отмечается отрицательным сдвигом потенциала платинового зонда. Ввиду наличия медлен-

ной реакции, происходящей между добавкой свободного Br_2 и Al_2Br_6 , в повторных импульсах тока эффект выражен слабее (рис. 4)^{70, 71}.

Слабый фон в эфиратных электролитах ограничивает кривые анодной поляризации единственным горизонтальным участком, расположенным непосредственно за потенциалом Фладе (рис. 5). На участке $b\bar{v}g$ про-

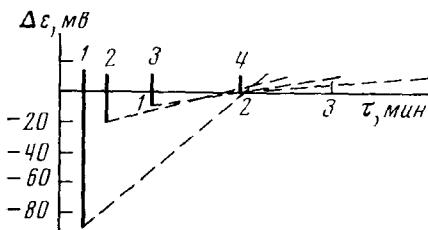


Рис. 4

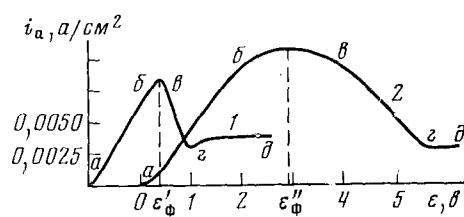
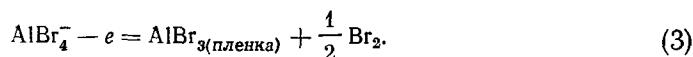


Рис. 5

Рис. 4. Изменение напряжения зондирующей ячейки после выключения импульса тока. 1 — после первого импульса длительностью 15 сек, 2 — после второго — 30 сек, 3 — 1 мин, 4 — 2 мин. Сплошные линии — изменение $\Delta\epsilon$ в момент выключения импульса тока, пунктирные — возврат к исходной величине напряжения. Катод — Cu; $i_k = 0,02 \text{ а/см}^2$. Электролит — 38 мол.-% эфира; $t = 20^\circ\text{C}$.

Рис. 5. Кривые анодной поляризации алюминиевого (1) и платинового (2) электродов в эфиратном электролите

исходит образование пассивирующей и вместе с тем растворимой в электролите пленки. Когда эта пленка наблюдается визуально, одновременно видно бурое окрашивание анолита. Изменения поверхности электрода можно сопоставить со следующей схемой окисления аниона AlBr_4^- (Al_2Br_7^-):



Br_2 энергично взаимодействует с алюминием. Поэтому окрашивание анолита у алюминиевого анода слабее, чем у платинового. За счет дополнительных связей $\text{Br}-\text{Al}$ пленка на поверхности растворимого электрода более стабильна (максимум пассивирования резкий, максимумы гистерезисных ветвей отсутствуют, вид поляризационных кривых при изменении интенсивности перемешивания меняется незначительно — см. рис. 6).

Схема (3) подтверждается при изучении физико-химических свойств пассивирующей пленки и окрашивания поверхности слоя у анода.

Наряду с характеристической частотой колебаний связи Al—O (460 мк) в спектре поглощения электролита (рис. 7, 1) обычно наблюдается частота, соответствующая колебаниям связи $\text{Br}_2-\text{Al}_2\text{Br}_6$ (560 мк). Интенсивность поглощения при 560 мк отчетливо увеличивается с добавками брома в анолите. Аналогичный эффект увеличения интенсивности полосы поглощения при 560 мк наблюдается и в условиях бурого окрашивания анолита при пассивировании анода (рис. 7, 4).

Растворимость пленки в эфиратных электролитах различного состава изменяется так же, как растворимость чистого бромида алюминия (рис. 8). Пленка растворяется быстрее в средах с пониженным содержанием свободного акцептора (рис. 9). Участок анодной поляризационной кривой $b\bar{v}g$ (рис. 5, 6) перемещается аналогичным образом при повышении температуры (0,001—0,004 а/см² при $\Delta t = 10^\circ\text{C}$) или скорости

перемешивания. Растворение пассивирующей пленки в анолине (30—32 мол. % эфира; объем — 30—40 мл) увеличивает температуру его кристаллизации в среднем на 4—5°С относительно 0,30—0,35 а. час электричества, т. е. сдвигает фазовое равновесие анолита влево по линии ликвидуса (рис. 1); то же наблюдается при добавке бромида алюминия.

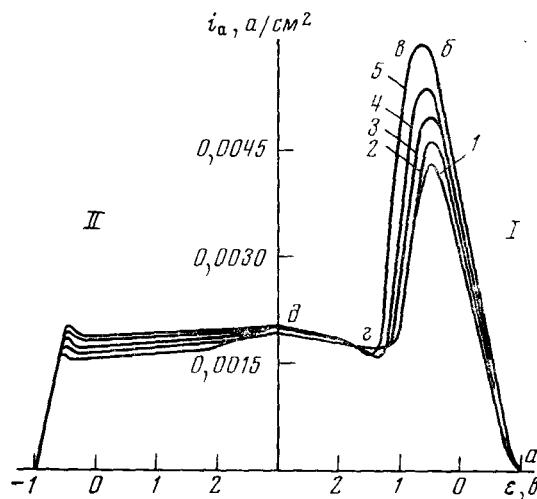
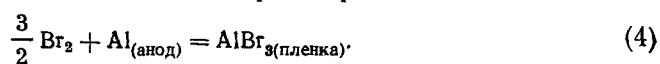


Рис. 6. Кривые анодной поляризации алюминиевого электрода. Электролит — 31 мол. % эфира; развертка — 2,0 в/мин; $t = 25^\circ\text{C}$. I — прямая, II — гистерезисная ветви. 1 — 400, 2 — 800, 3 — 1200, 4 — 1600, 5 — 2000 об/мин дискового электрода.

Схема (3) для случая растворимого анода в эфиратных электролитах должна дополняться стадией косвенного растворения:



Наличие косвенного растворения, вообще свойственного окислению аниона типа AlBr_4^- , исключает условия протекания реакций диспропорционирования. При потенциалах, более отрицательных, чем ϵ_f (рис. 9), в области активной поверхности электрода выход металла по току практически не зависит от скорости перемешивания (табл. 3).⁷²⁻⁷⁴

Наиболее сложен в структурном отношении среди эфирных электролитов эфирно-гидридный электролит NBS, так как в этом случае среда эфирата галогенида алюминия содержит соединения гидридной смеси (ГС). Состав ГС в принятом для обычного синтеза интервале значений исходного молярного соотношения компонентов $A = \text{LiH}/\text{AlCl}_3 = 1,40 \div 0,25$ изменяется в довольно узких пределах. Если совокупность алановых комплексов выразить молярным отношением исходных мономеров AlHCl_2 , AlH_2Cl и LiAlCl_4 и учесть их взаимосвязь с эфиратом (грамм-молекула эфирата условно относится к одной грамм-молекуле мономера), то типичная картина распределения ГС в эфиратной среде легко получается на основании данных элементарного химического анализа (рис. 10). Частоты полос поглощения в спектрах электролита (534, 492 и 1900 cm^{-1}) отвечают колебаниям связей $\text{Al} — \text{O}$, $\text{Al} — \text{Cl}$ (в AlCl_4^-) и $\text{Al} — \text{H}$.

Объем сольватирующего и свободного эфира в электролите всегда ограничен общей сольватирующей емкостью эфиратной среды. При переходе к значениям $A > 1,4$ или при непосредственном понижении концентрации эфирата (до значений $< 1 M$ из расчета на безводный хлорид алюминия) над эфирно-гидридной фазой возможно появление эфирного

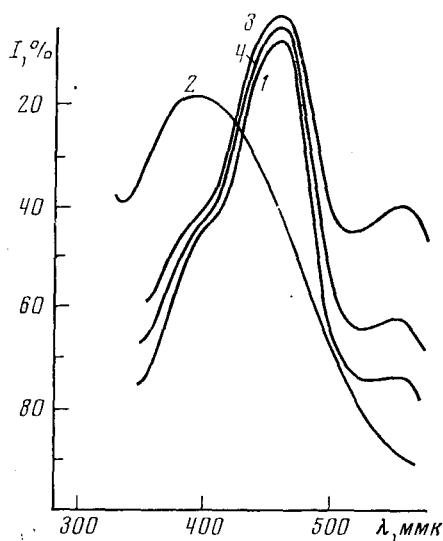


Рис. 7

Рис. 7. Спектр эфиратного электролита (анолит). 1 — спектр электролита; 2 — спектр брома; 3 — спектр электролита с добавкой Br; 4 — спектр в условиях бурого окрашивания электролита при пассивировании анода.

Рис. 8. Скорость растворения безводного AlBr_3 в равномерно перемешиваемых эфиратных электролитах различного состава, $t = 50^\circ\text{C}$.

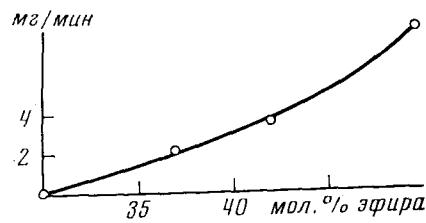


Рис. 8

слоя. Расслоение имеет место и при прямом разбавлении электролита эфиром. Эфирный слой исчезает под влиянием добавок эфирного раствора хлорида алюминия или при условии $A < 1,4$.

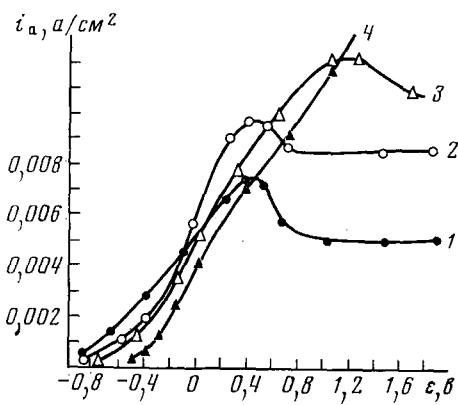


Рис. 9

Рис. 9. Кривые анодной поляризации алюминиевого электрода. 1 — электролит 34 мол. %, 2 — 39 мол. %, 3 — 46 мол. %, 4 — 50 мол. % эфира.

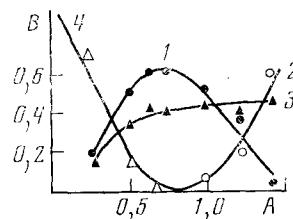
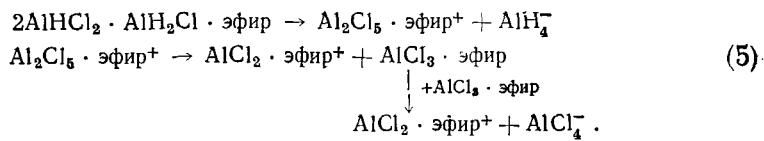


Рис. 10

Рис. 10. Распределение ГС в среде эфирата хлорида алюминия. A — молярное соотношение компонентов LiH/AlCl_3 ; B — молярная доля (без учета эфира): 1 — $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{эфир}$, 2 — $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{эфир}$, 3 — LiAlCl_4 , 4 — $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{эфир}$.

Согласно работам^{47, 75}, наиболее вероятна следующая схема ионизации ГС:



Анионы типа AlH_4^- окисляются на нерастворимых анодах⁷⁶, а непосредственного участия ГС в катодном процессе нет. Потенциалы выделения алюминия в эфирно-гидридных электролитах и эфирном растворе хлорида алюминия различаются в среднем на 1—1,5 в, но при плавном увеличении (понижении) концентрации ГС предельные плотности тока по гидридным ионам вовсе не обнаруживаются (рис. 11), вне-

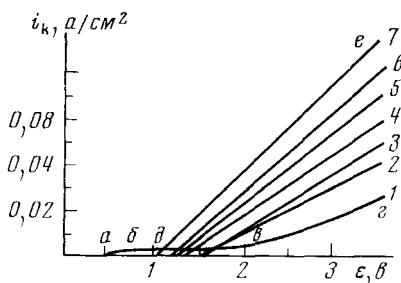


Рис. 11. Изменение катодной поляризации алюминиевого электрода с увеличением содержания ГС в эфирной среде (молярность по хлориду алюминия 2 М, исходный объем электролита 30 мл). 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 6, 5 — 9, 6 — 12, 7 — 15 мл добавки ГС. Разворотка 0,8 в/мин, электрод сравнения $\text{Al}(\text{Hg})$ ⁷⁷.

зависимости от природы катода. Электроосаждение сопровождается одновременным выделением водорода, не имеющим прямой связи с неизменно стопроцентным выходом алюминия по току. Этот побочный эффект объясняется самопроизвольным разложением (в общем незначительным) алановых комплексов, возникающим под катализитическим влиянием свежеобразующейся поверхности алюминиевого осадка^{78—80}.

Природа ответственных за электроосаждение алюминия комплексных катионов эфирата и схема ионизации типа (1), (2) для эфирно-гидридных электролитов в определенной мере подтверждаются и закономерностями переноса (электролизер со стеклянной мембраной, алюминиевый анод).

Если в начале электролиза использовать меченный по хлору анолит (HCl^{18}) и нерадиоактивный католит, то последующее распределение активности в работающей эфирно-гидридной ванне позволяет установить взаимосвязь диффузационного и миграционного перемещения ионов. Миграция ионов AlCl_4^{*-} в анолит под действием тока при отсутствии лиганда Cl^- в составе комплексного катиона⁸¹ во всех случаях должна тормозить диффузационное выравнивание активности католита и анолита во времени. В присутствии же лиганда Cl^- влияние тока различно. Согласно гитторфскому подсчету, в среде с равной или более высокой относительно подвижности катиона подвижностью AlCl_4^{*-} перенос Cl^{*-} в католит тормозится миграцией, а при более высокой подвижности $\text{AlCl}_2 \cdot \text{эфир}^+$ перенос Cl^{*-} (и соответственно выравнивание активности во времени) ускоряется. Эффект ускорения выравнивания активности током в эфирно-гидридном электролите NBZ наблюдается при понижении значений молярного соотношения A до величин порядка 0,1—0,2 (рис. 12). По-видимому, при этом имеет место заметное увеличение подвижности катиона $\text{AlCl}_2 \cdot \text{эфир}^+$.

Из схем (1), (2) следует, что катион эфирата сольватирован в большей степени, чем анион с блокированным атомом алюминия. Кроме того, в момент восстановления катиона эфир из внутренней сферы переходит в состояние свободного эфира. Отгонка и улавливание (жидкоазотными ловушками) эфира в момент восстановления катионов и окисления ани-

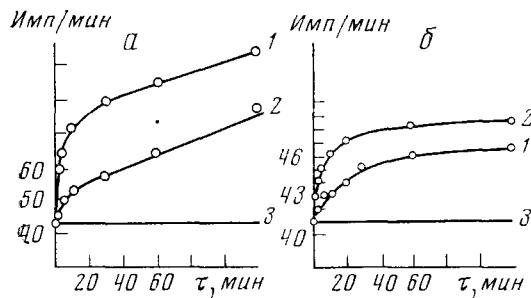


Рис. 12. Увеличение степени активности католита. $a - A = LiH/AlCl_3 = 0.8$; $b - A = 0.2$. 1 — диффузия через мембрану (отсутствие тока); 2 — наложение миграции (электролиз); 3 — фон; $I = 40$ ма, объем электролита 50 мл

онов эфирата с поверхности электродов наиболее эффективны в эфирно-гидридном электролите Lovet.

Отсутствие свободного эфира в электролите Lovet позволяет четко установить разность объемов эфира, улавливаемого с катода и анода (табл. 4). Так как выход алюминия по току на катоде 100%-ный независимо от концентрации эфира.

ТАБЛИЦА 4

Перенос эфира в эфирно-гидридном электролите Lovet ($i_k = 0.02$ а/см²; объем электролита 50 мл)

$t, ^\circ C$	V_{cb}, ml		V_{bh}		Осадок Al на катоде		N
	катод (Cu)	анод (Al)	ml	г-м	г	г-а	
70	3,8	2,2	1,6	0,01533	0,1788	0,00666	2,3
80	3,7	2,7	1,0	0,00958	0,1126	0,00417	2,3
80	4,2	3,0	1,2	0,01150	0,1350	0,00500	2,3

V_{cb} — объем собранного с поверхности электродов свободного эфира; V_{bh} — эфир из внутренней сферы катионов.

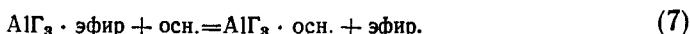
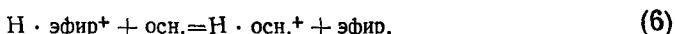
висимо от i_k , то отношение этой разности (в грамм-молекулах) к количеству грамм-атомов алюминиевого осадка N выражает число молекул эфира, входящих во внутреннюю сферу катиона в качестве второго лиганда. Полученное значение $N=2,3$ несколько завышено из-за невозможности точного учета общего числа молекул эфира, образующих сольватную оболочку катиона и аниона в отдельности, однако, по результатам изучения переноса, наиболее вероятным составом катиона, несомненно, следует считать $AlCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O^+$. Результат расчета полностью отвечает термохимической и структурной характеристикам эфирата хлорида алюминия.

В остальных эфирных электролитах (эфирно-аминовых³⁹, эфирно-аммиачном⁴⁰, эфирно-дативных³⁸) ингредиент, связывающий сольватированные протоны, обладает уже отчетливо выраженной химической индивидуальностью.

В качестве такого ингредиента выступают либо органические основания (в эфирно-аминовых и эфирно-дативных электролитах; примерный состав последних: хлорид или бромид алюминия 1—3 М, основание 5—20 мол.% относительно эфирата, диэтиловый эфир), либо аммиак

(в эфирно-аммиачном электролите; состав его: хлорид алюминия 1—4 M, аммиака 17—30 мол.%, диэтиловый эфир), которые энергично связывают протоны ионизированного комплекса Виберга — Брауна^{82—84}. Комплекс $\text{H}\cdot\text{эфир}^+\text{AlG}_4^-$ — продукт взаимодействия галогеноводородной кислоты с комплексным катионом эфирата галогенида алюминия. Реакция сводится к образованию стабильной структуры AlG_4^- и слабо сольватированных эфиром протонов. Поэтому комплекс Виберга — Брауна всегда присутствует в препаратах эфирного раствора хлорида или бромида алюминия.

Распределение органического основания (и аммиака) в эфирном электролите в целом регулируется равновесиями:



Ввиду значительного избытка свободного эфира, слабой растворимости в эфиратной среде комплексов типа $\text{AlG}_3 \cdot \text{осн.}$ (согласно аналитическим, спектрофотометрическим данным и результатам изучения электролитических свойств рассматриваемых систем), равновесие (7) оказывается в значительной мере сдвинутым влево^{85—88}. Следовательно,

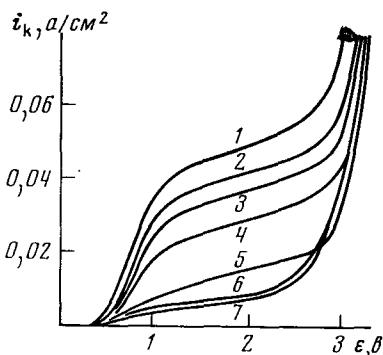


Рис. 13

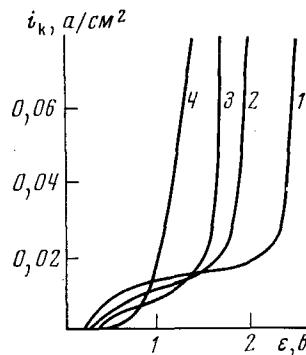


Рис. 14

Рис. 13. Воздействие добавок основания к эфирному раствору хлорида алюминия на $i_{\text{пр.}}$ сольватированных протонов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$. 1 — 0,00; 2 — 0,25; 3 — 1,00; 4 — 1,60; 5 — 2,40; 6 — 4,00; 7 — 6,10 мол.% основания (гексаметилиенимин).

Рис. 14. Изменение катодной поляризации в процессе проработки эфирного электролита (основание — гексаметилиенимин) током. 1, 2, 3 — понижение остаточной концентрации ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ (дисперсный осадок); 4 — электроосаждение в условиях высокой степени основности (плотный кристаллический осадок). Режим гальваностатический, электрод сравнения Al(Hg) .

основание преимущественно связывается раствором эфирата галогенида алюминия за счет сдвига вправо равновесия (6). Свидетельство тому — отчетливое понижение величин $i_{\text{пр.}}$ ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ (рис. 13) с добавками основания. Сходящийся ряд значений $i_{\text{пр.}}$ отображает существование и сдвиг вправо равновесия (6).

Степень льюисовской основности по отношению к протонам в объеме эфирного электролита и в диффузионном слое катода под током может быть выражена остаточной концентрацией свободных ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$. Оптимальные условия электрокристаллизации алюминия возникают только при отсутствии или исчезающей малой концентрации ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$, т. е. при высокой степени льюисовской основности среды.

В противном случае этот процесс осложняется присутствием электроорганической составляющей, катализируемой сольватированными протонами $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ в присутствии молекул свободного эфира (на катоде осаждается темный, дисперсный осадок). Исключение составляют эфиратные электролиты, в которых свободного эфира вообще нет. В связи с этим в эфиратных электролитах $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ не обладает каталитическим действием, а качественный кристаллический алюминиевый осадок получается в присутствии даже значительных концентраций комплекса Виберга — Брауна⁸⁹. Высокая степень основности всегда легко создается в эфирно-гидридных электролитах за счет разложения комплекса Виберга — Брауна соединениями ГС (полный сдвиг равновесия (6) вправо)^{51, 79}.

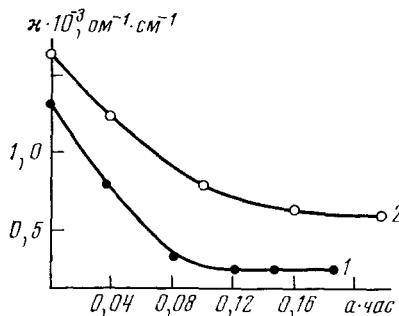
Остальные электролиты (неполный сдвиг равновесия (6) вправо) отличаются более сложным механизмом установления высокой степени льюисовской основности. Качественный осадок на катоде возникает только после предварительной проработки током (4,0—4,8 а·час на 1 л раствора), т. е. после дополнительного понижения остаточной концентрации ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ за счет электролитического выделения водорода. Вследствие малой скорости взаимодействия комплекса $\text{H}\cdot\text{осн}^+$ и эфира появляется под действием тока некоторое стационарное распределение компонентов равновесия (6), близкое к распределению при его полном сдвиге вправо.

Процесс проработки эфирных электролитов обладает рядом признаков, которые непосредственно отображают изменения условий электрокристаллизации.

Величина i_{np} ионов $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ на кривых катодной поляризации падает до нуля только в результате действия тока (рис. 14); на том же рисунке кривая 4 дает зависимость i от ε при оптимальных условиях электроосаждения.

Увеличение степени основности с проработкой током может быть выражено количественно как уменьшение электропроводности (рис. 15) или как отрицательный сдвиг потенциала платинового зонда, обратимого

Рис. 15. Изменение электропроводности эфирного электролита с проработкой током. 1 — основание — пищеридин, 2 — гексаметиленимин.



относительно $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$. Значительное уменьшение электропроводности объясняется слабостью связи $\text{H}^+—\text{эфир}$ ($pK_a = -3,59$) по сравнению со связью $\text{H}^+—\text{осн}$. ($pK_a = 7,3—12,3$ ⁸⁸). Обратимость потенциала зондирующего электрода относительно $\text{H}\cdot\text{эфир}^+$ — результат насыщения электролита катодным водородом.

В присутствии льюисовских оснований и аммиака оптимальной электрокристаллизации (плотный, кристаллический осадок) отвечают напряжения зондирующей ячейки $(-0,3) — (-0,6)$ в (потенциал зонда отрицателен). В отсутствие оснований (дисперсный осадок вне зависимости от пропущенного количества электричества) напряжение ограничено

значениями 0,0—0,2 в (потенциал зонда положителен). В эфирно-гидридных электролитах уже само наличие ГС изменяет напряжение ячейки до (-0,9)–(-1,1) в, вследствие чего необходимость проработки током устраняется.

Снятие электроорганической составляющей процесса электроосаждения (переход от дисперсного осадка к плотному, кристаллическому) в общем увеличивает чистоту покрытия. Однако при оптимальных условиях электрокристаллизации в эфирно-аммиачном и эфирно-дативных электролитах при повышенных плотностях тока ($i_{\kappa} > 0,005$ — $0,010$ а/см²) побочные процессы остаются: слабое выделение водорода за счет равновесия (6) и, возможно, дополнительное электроорганическое превращение. Поэтому в данной группе электролитов с увеличением i_{κ} выход алюминия по току в отдельных случаях не превышает 75—80%, а морфология осадка может усложняться локальными сфероидными образованиями.^{90—92}

Существенные особенности электродной поляризации в эфирных электролитах — это высокие численные значения плотности тока обмена [(2,0—5,0) · 10⁻⁶ эфиратные электролиты; 1,6 · 10⁻³—4,3 · 10⁻⁴ а/см² — эфирно-гидридные электролиты] и температурного коэффициента перенапряжения (обычно на порядок превышающие аналогичные величины водной среды) —0,01—0,03 в/град, вследствие чего кинетика восстановления катионов эфирата при $i_{\kappa} < 0,01$ а/см² зависит от наложения реакционных (эфиратные электролиты), кристаллизационных и диффузион-

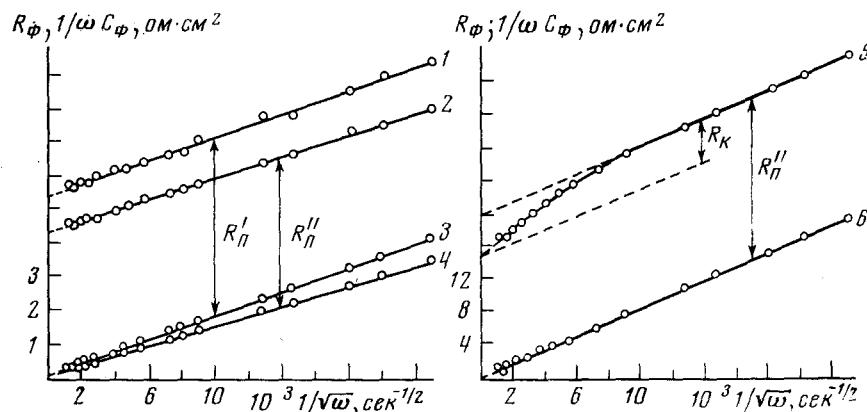


Рис. 16. Слагаемые фарадеевского импеданса. 1, 3 — R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$ соответственно, электрод — Al; 2, 4 — R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$, электрод — Al(Hg); 5, 6 — R_{Φ} и $1/\omega C_{\Phi}$, электрод — Al(Hg); эфират бромида алюминия.

ных ограничений (эфирно-гидридный NBS; для него фарадеевский импеданс изображается эквивалентными схемами перехода, диффузии и кристаллизации, см. рис. 16). В интервале $i_{\kappa} = 0,10$ — $0,40$ а/см² полностью преобладают диффузионные ограничения (эфирно-гидридные, эфирно-аммиачный электролиты). Так как свободное разбавление эфирной фазы эфиром исключено, свойства предельной плотности тока перенапряжения диффузии (зависимость $i_{\text{пр.}}$ от молярности эфирата, содержания ГС и органических оснований, температуры, перемешивания и т. д.) могут изучаться исключительно импульсной методикой. Переходное время на импульсах большой силы тока фиксируется лишь при строгом соответствии значений истинной и налагаемой силы тока

i_k ($<0,40 \text{ a/cm}^2$). С этой целью обработка исследуемого электрода должна обеспечивать в отрезке времени импульса (гальваностатическое включение) гомогенность поверхности и ингибиование роста кристаллических зародышей^{51, 71, 80, 90, 93}.

V. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ГИДРИДНОГО ВОДОРОДА

Поведение растворимых и нерастворимых анодов во всех эфирных электролитах определяется окислением анионов эфирата AlG_4^- , за исключением гидридных сред, где анодный процесс осложнен участием ионов AlH_4^- (Al_2H_7^-)^{75, 76, 80, 81}. В случае нерастворимого электрода на первом отрезке кривой анодной поляризации ($i_k \leq 0,01 \text{ a/cm}^2, \varepsilon \leq 1,5 \text{ e}$) окисляются ионы AlH_4^- . Следовательно, указанный диапазон значений i_k и ε удобен для измерений перенапряжения гидридного водорода.

Предложенное Гейровским понятие электролитической десорбции обосновано природой сольватированных водой протонов $\text{H}\cdot\text{aq}^+$. Отсюда вполне естественно предположение о зависимости потенциала обесточенного и анодно поляризованного электрода в эфирно-гидридном электролите от фольмеровского — тафелевского механизма. После замены $\text{H}\cdot\text{aq}^+$ на $\text{H}\cdot\text{гидр}^-$ схема этого механизма приобретает вид



Таким образом, рассмотрение перенапряжения гидридного водорода в принципе также позволяет решать вопрос о взаимоотношении последовательных стадий разряда и рекомбинации. Расчет перенапряжения по тафелевским зависимостям или уравнениям импульсной методики Хейфеца приводит к большим численным значениям плотности тока обмена (табл. 5), коэффициента b и весьма малым величинам коэффициента перехода α (табл. 6).

Согласно значениям b , тафелевские зависимости для гидридного водорода являются выражением перенапряжения перехода, т. е. кинетики процесса окисления ионов AlH_4^- (Al_2H_7^-) определена реакцией разряда, а не рекомбинации. Кроме того, возможное влияние на процесс окисления гидридного водорода реакций самопроизвольного разложения ГС уменьшает вероятность смешанного механизма при перенапряжении рассматриваемого вида.

ТАБЛИЦА 5

Значения плотности тока обмена при перенапряжении гидридного водорода ($-\lg i_0^*$)

Электрод	Temperatura, °C				Электрод	Temperatura, °C			
	10—12	15—18	24—25	30		10—12	15—18	24—25	30
Ag	3,4	3,2	2,9	2,8	Sn	—	3,6	2,8	2,5
Ni	—	6,0	5,8	5,7	Pb	5,0	4,5	—	3,2
Zn	—	4,5	3,5	3,2	Pt	5,5	5,3	5,0	4,7

ТАБЛИЦА 6

Значения коэффициентов b и α для гидридного водорода ($t=20^\circ\text{C}$)

Электрод	b, e	α	Электрод	b, e	α	Электрод	b, e	α
Ag	0,56	0,105	Zn	0,28	0,210	Pb	0,22	0,267
Ni	0,55	0,107	Sn	0,39	0,150	Pt	0,38	0,155

Малые величины коэффициента α указывают на значительное повышение энергии активации обратной реакции Фольмера (8), что равнозначно затруднениям, свойственным образованию деформированных гидридных водородом структур. При перенапряжении гидридного водорода порядок расположения энергий активации прямой реакции Фольмера заметно отличается от классического расположения, обычно представляемого в виде ряда увеличивающихся значений тафелевских коэффициентов a (табл. 7) ^{94, 95}.

ТАБЛИЦА 7
Ряд тафелевского коэффициента a при перенапряжении гидридного водорода

Электрод	$a, \text{ в}$	Электрод	$a, \text{ в}$	Электрод	$a, \text{ в}$
Pb	0,9	Sn	1,3	Pt	2,0
Zn	1,1	Ag	1,7	Ni	3,4

VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФИРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Алюминиевые осадки, покрывающие в эфирных электролитах поверхность различных металлов при комнатных температурах, получаются в виде плотных, гомогенных покрытий высокой чистоты ^{8, 11, 16, 18, 28, 50}. Обычные технические приемы (перемешивание, движение подвесок, регулирование потока электролита, периодическое фильтрование, использование некоторых добавок) позволяют варьировать толщину таких покрытий от нескольких микрон до 2—3 мм при одновременном обеспечении необходимой равномерности. Преимущества электролитического алюминия (малый вес; высокие показатели теплопроводности, электропроводности, отражательной способности, антикоррозионности; низкая температура плавления; слабое деструктивное влияние на свойства покрываемого металла в условиях термообработки; экономичность) по сравнению с цинковыми, оловянными, кадмиевыми, золотыми и титаново-серебряными покрытиями значительно повышают интерес к процессу алюминирования в эфирных электролитах как в области современной гальваностегии, так и гальванопластики. В технологиях и производственно-технологических разработках в качестве электролитов для ванн рекомендуются главным образом эфирно-гидридные (NBS, Lovet, Etmac).

Важнейшие этапы гальваностегических разработок — выбор покрываемой поверхности (обычно сталь, медь, никель, ковар, титан, кремний); поиски методики подготовки ее под алюминирование, обеспечивающей надежное сцепление покрытий; конструктивное оформление герметизированной ванны, подвесок (атмосфера сухого азота, аргона). Различными авторами часто используется так называемая жирнокислотная обработка поверхности, впервые предложенная Шикнером ^{96, 97}. Поверхность металла перед погружением в эфирно-гидридную ванну равномерно покрывается окристаллизованным слоем кислоты жирного ряда (олеиновая, линолиновая и т. п.) или слоем салициловой, бензойной, пирогаллоловой, фенилуксусной или гептафторбутиловой кислоты ¹¹. Начало процесса электроосаждения алюминия (включение рабочего тока) синхронизируется с растворением слоя кислоты в электролите. Методика жирнокислотной обработки требует дорогостоящих реагентов и исключительно высокой точности исполнения. Максимальное сцепление покрытий достигается подбором определенной кислоты и длитель-

ности отдельных операций обработки применительно к различным алюминируемым металлам. Более доступным и универсальным способом подготовки поверхности под алюминирование является химическое или анодное травление железа, стали, ковара, никеля, меди в исключающих насыщение водородом растворах соляной кислоты^{53, 75}, фосфатов, азотной кислоты и перекиси водорода^{98–100}.

Производственно-технологическая разработка по алюминированию титановых конструкционных стержней (эфирно-гидридный электролит NBS) была осуществлена Гессом и Бетцем¹⁰¹. Алюминирование при комнатной температуре почти не отражается на механических свойствах стержней. Достигнута значительная коррозионная стойкость деталей. Авторы отмечают, что различные варианты предложенной ими технологии могут быть использованы для алюминирования титановых деталей более сложной конфигурации, некоторых частей лабораторной и цеховой мебели, а также отдельных узлов в микроэлектронике (в том числе, например, локальное алюминирование выводных рамок).

Широкое применение находят технологии по гальванопластике алюминия (эфирно-гидридные электролиты NBS, Lovet, Etmac). Шмидт, Гесс, Бушоу и Эсола^{102, 103} разработали процесс и сконструировали производственную линию для изготовления высококачественных, легких алюминиевых рефлекторов для концентрации солнечной энергии (диаметром 18 и 76 см). Слои алюминия при комнатной температуре наращиваются на никелевые и серебряные шаблоны с зеркально-блестящей поверхностью. Следует отметить конструктивное совершенство герметизированной под аргоном и азотом эфирно-гидридной ванны, объем которой авторами доведен до 700–800 л. Процесс изготовления алюминиевых рефлекторов получил свое развитие в разработках, применяемых в производстве телескопических отражателей, немагнитных оптических систем, легких и прецизионных зеркал, оптических систем космической аппаратуры.

Другое направление в подготовке технологий электролитического алюминирования с использованием эфирных электролитов — наращивание гальванопластических слоев с наполнителями. Технология изготовления составных матриц (наполнители — боровые стержни, карбид кремния, бериллий, сталь и графитовые волокна), обладающих легкостью, значительной твердостью и вместе с тем эластичностью, применительно к изготовлению деталей космической аппаратуры, была предложена и успешно внедрена Гансоном, Дюпри, Луи, Виттерсом и Абрамсоном^{104, 105}. Гальванопластика алюминия имеет большие преимущества перед другими способами изготовления составных матриц, так как электроосаждение в диапазоне комнатных температур практически не влияет на свойства самих наполнителей, что дает возможность резко увеличить набор физико-механических свойств самих матриц и одновременно достигнуть исключительно высоких значений отношения их прочности к весу.

Новый толчок к дальнейшему усовершенствованию производства солнечных батарей дала технология осаждения алюминиевых слоев (эфирно-гидридный электролит NBS) на поверхность кремниевых секций, предложенная Луи и Ясуи¹⁰⁶. Алюминиевые выводные контакты упрощают процесс изготовления и параллельного подсоединения кремниевых секций по сравнению с прежней технологией, в которой использовался сплав титан — серебро.

Производственно-технологические разработки процесса электроосаждения алюминия из эфирных электролитов при комнатной рабочей температуре значительно увеличивают практический и теоретический интерес к данной области электрохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bockris, B. Conway, Rec. Chem. Progress, 25, 31 (1964).
2. N. F. Murphy, A. C. Doumas, Techn. Proc. Amer. Electroplaters Soc., 1956, 162.
3. A. C. Doumas, N. F. Murphy, Пат. США, 2902416 (1959); С. А., 53, 21291 (1959).
4. I. A. Menzies, D. B. Salt, Trans. Inst. Metal Finishing, 43, 186 (1965).
5. A. Brenner, Record of Chem. Progress, 16, 241 (1955).
6. A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 106, 148 (1959).
7. A. Brenner, Advances in Electrochem. and Electrochem. Engn., 5, 205 (1967).
8. D. E. Couch, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 99, 234 (1952).
9. A. Brenner, D. E. Couch, Пат. США, 2651608 (1953); С. А., 48, 61 (1954).
10. H. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, Москва, 1959.
11. J. H. Connor, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 103, 657 (1956).
12. W. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, Там же, 104, 21 (1957).
13. G. B. Wood, A. Brenner, Там же, 104, 29 (1957).
14. J. H. Connor, W. E. Reid, G. B. Wood, Там же, 104, 38 (1957).
15. K. Lui, R. Guidotti, NASA Contract. Rep.; С. А., 71, 76696 (1969).
16. J. Elze, G. Lange, D. Meyer, Metall, 13, 541 (1959).
17. C. W. Addison, S. I. Harris, B. Noble, Trans. Inst. Metal Finishing, 50, 171 (1972).
18. T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. Osaka Prefecture, s. A, 7, 43 (1959).
19. T. Hayashi, T. Ishida, Kindzoku Metals, 31, 44 (1961).
20. T. Takahashi, K. Nomura, J. Metal Finishing Soc. Japan, 14, 58 (1963).
21. L. D. McGraw, Пат. США, 3214228 (1965); РЖХим, 1966, 23К66П.
22. E. I. Smith, L. D. McGraw, Пат. США, 3355368 (1967); РЖХим, 1967, 2Л380П.
23. L. D. McGraw, Пат. США, 3268421 (1966); РЖХим, 1967, 23Л382П.
24. J. G. Beach, L. D. McGraw, C. L. Faust, Plating, 55, 936 (1968).
25. N. Ishibashi, T. Hanamura, M. Yoshio, Denki Kagaku, 37, 73 (1969).
26. N. Ishibashi, M. Yoshio, Electrochimica Acta, 17, 1343 (1972).
27. R. Hikita, M. Yoshio, N. Ishibashi, Denki Kagaku, 38, 199 (1970).
28. N. Ishibashi, Франц. пат. 1585003 (1970); С. А., 74, 9094 (1971).
29. N. Ishibashi, M. Yoshio, T. Hanamura, Японск. пат. 25602 (1971); РЖХим, 1972, 3Л310П.
30. N. Ishibashi, M. Yoshio, T. Hanamura, Пат. США, 3595760 (1971); РЖХим, 1972, 10Л269П.
31. T. Kurata, R. Kawabata, E. Takeshima, Пат. ФРГ 2063599 (1971); С. А., 75, 83578 (1971).
32. T. Kurata, R. Kawabata, R. Katayama, Пат. ФРГ 2114514 (1971); С. А., 76, 9835 (1972).
33. F. A. Clay, W. B. Harding, C. J. Stimetz, Plating, 56, 1027 (1969).
34. Ю. М. Кесслер, Н. М. Аллатова, О. Р. Осипов, Усп. химии, 33, 261 (1964).
35. А. Л. Левинскас, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 14, 205 (1972).
36. А. Л. Левинскас, С. Ю. Армалис, Б. И. Ингауните, А. Ю. Синюс, С. М. Шумайская-те, Тезисы докладов к совещанию «Новая технология гальванических покрытий», КПИ, Кирев, 1971, стр. 87.
37. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 13, 275 (1971).
38. А. Л. Левинскас, С. Ю. Армалис, Там же, 15, 227 (1973).
39. А. Л. Левинскас, С. М. Шумайская-те, Исследования в области осаждения металлов, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1971, стр. 197.
40. А. Л. Левинскас, Б. И. Ингауните, Я. Ю. Синюс, Авт. свид. СССР 362068 (1972); Бюлл. изобр., 1973, № 2.
41. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1199 (1947).
42. E. Wiberg, H. Notz, R. Uson-Local, Z. Naturforsch., 116, 487 (1956).
43. H. Haubenstock, E. L. Eliel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2363 (1962).
44. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, З. Л. Шниткова, ЖХХ, 1, 2440 (1956).
45. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, В. В. Леонова, Там же, 4, 2436 (1959).
46. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, В. В. Леонова, Там же, 4, 2705 (1959).
47. С. М. Архипов, В. И. Михеева, Там же, 9, 2006 (1966).
48. E. C. Ashby, J. Prather, J. Amer. Chem. Soc., 88, 729 (1966).
49. А. Л. Левинскас, Я. Я. Юстинович, Сб. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов, «Наука», Москва, 1969, стр. 52.
50. А. Л. Левинскас, А. Ю. Симановичус, Электрохимия, 2, 200 (1966).
51. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Б. И. Ингауните, Там же, 6, 1505 (1970).
52. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Л. К. Асаевичене, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 11, 97 (1969).
53. А. Л. Левинскас, Б. И. Ингауните, Я. Ю. Синюс, Там же, 12, 159 (1970).
54. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьяннова, ДАН, сер. хим., 172, 618 (1967).
55. R. L. Richards, A. Thompson, J. Chem. Soc., A, 1967, 1244.
56. J. Kohler, Amer. Chem. J., 27, 249 (1902).

57. Б. Н. Менишуткин, ЖРФХО, 38, 1398 (1906).
58. К. Н. Семененко, А. П. Савченкова, Т. С. Ильина, В. Н. Суров, ЖНХ, 16, 2939 (1971).
59. В. А. Плотников, М. Л. Каплан, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1948, 256.
60. А. Е. Прунцев, С. М. Архипов, В. И. Михеева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2648.
61. В. И. Михеева, С. М. Архипов, А. Е. Прунцев, Там же, 1973, 1181.
62. D. E. Jones, J. L. Wood, J. Chem. Soc., A, 1971, 3132.
63. Н. Я. Турова, А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, Е. Н. Гурьянова, И. Г. Арзаманова, ДАН, сер. хим., 164, 590 (1965).
64. Н. Я. Турова, Н. С. Кедрова, К. Н. Семененко, А. В. Новоселова, ЖНХ, 9, 905 (1964).
65. Ю. А. Лысенко, В. В. Пинчук, А. А. Куропатова, ЖОХ, 42, 2748 (1972).
66. E. Ryttner, H. A. Oye, J. Inorg. and Nuclear Chem., 35, 1185 (1973).
67. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Электрохимия, 3, 781 (1967).
68. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Я. Ю. Синюс, Тезисы докладов 7-й респ. конф. электрохимиков, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1965, стр. 55.
69. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Исследования в области осаждения металлов, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1971, стр. 195.
70. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Труды АН Лит. ССР, с. Б, 1(64), 95 (1971).
71. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 15, 217 (1973).
72. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Материалы 10-й респ. конф. электрохимиков, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1968, стр. 167.
73. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Д. В. Кунигелите, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 11, 89 (1969).
74. А. Л. Левинскас, Ч. В. Герасимович, Там же, 14, 213 (1972).
75. Я. Ю. Синюс, Автореф. канд. дисс., ВГУ, Вильнюс, 1970.
76. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Материалы 10-й респ. конф. электрохимиков, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1968, стр. 165.
77. О. Р. Осипов, Ю. М. Кесслер, Электрохимия, 7, 923 (1971).
78. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Материалы Всесоюзной конф. по электрохимии, ДХТИ, Днепропетровск, 1967, стр. 79.
79. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Труды АН Лит. ССР, с. Б, 4(59), 87 (1969).
80. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Там же, 3 (62), 93 (1970).
81. А. Л. Левинскас, А. Ю. Синюс, Материалы 12-й респ. конф. электрохимиков, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1973, стр. 144.
82. E. Wiberg, M. Schmidt, A. G. Galinos, Angew. Chemie, 66, 443 (1954).
83. H. C. Brown, H. Pearsall, L. P. Eddy, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5347 (1950).
84. М. И. Усанович, ДАН, сер. хим., 188, 129 (1969).
85. А. Л. Левинскас, Б. И. Ингауните, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 15, 233 (1973).
86. А. Л. Левинскас, Б. И. Ингауните, Материалы 12-й респ. конф. электрохимиков, ИХИХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1973, стр. 140.
87. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, 37, 1981 (1968).
88. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8 aufl., № 35, B, lief. 1, 1933.
89. Ч. В. Герасимович, Автореф. канд. дисс., ВГУ, Вильнюс, 1971.
90. А. Л. Левинскас, Б. И. Ингауните, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 16, 251 (1974).
91. А. Л. Левинскас, С. Ю. Армалис, Там же, 16, 255 (1974).
92. А. Л. Левинскас, С. Ю. Армалис, Там же, 16, 263 (1974).
93. А. Л. Левинскас, А. Ю. Синюс, Электрохимия, 8, 1053 (1972).
94. А. Л. Левинскас, Научн. тр. вузов Лит. ССР, Химия и химич. технол., 13, 271 (1971).
95. А. Л. Левинскас, А. Ю. Синюс, Е. Л. Цукерман, Там же, 14, 221 (1972).
96. W. C. Schickner, Пат. США 2934478 (1960); С. А., 54, 15029 (1960).
97. W. C. Schickner, Steel, 13, 125 (1953).
98. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Авт. свид. СССР 259583 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 2.
99. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, А. И. Чеснавичус, Электрохимия, 5, 1255 (1969).
100. А. Л. Левинскас, Я. Ю. Синюс, Б. И. Ингауните, Тезисы Всесоюзной конф. по электрохимии, ГПИ, Тбилиси, 1969, стр. 401.
101. I. J. Hess, J. F. Betz, Metal Finishing, 69, 38 (1971).
102. A. G. Buschow, C. H. Esola, Plating, 55, 931 (1968).
103. F. J. Schmidt, I. J. Hess, Там же, 53, 229 (1966).
104. R. N. Hanson, O. G. DuPree, K. Lui, Там же, 55, 347 (1968).
105. J. C. Withers, E. F. Abrams, Там же, 55, 605 (1968).
106. K. Lui, R. K. Yasui, Conference Record of the 8-th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., N. Y., 1970, стр. 62; РЖЭлектротехн. и энергетика, 1971, 6A158.