

А. В. ФОРТУНАТОВ и А. В. ФИНКЕЛЬШТЕИН

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 IV 1953)

В ряде работ (1-3) предлагаются теории процесса электрополировки различных металлов, в частности меди, в орто-фосфорной кислоте. Однако ни одна из них не дает данных, необходимых для определения кинетического уравнения электродного процесса.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения выхода по току при электрополировке меди в орто-фосфорной кислоте различной концентрации и при различных режимах процесса. В согласии с полученными данными и характером поляризационных кривых развито представление о механизме процесса; получено кинетическое уравнение, хорошо совпадающее с опытом.

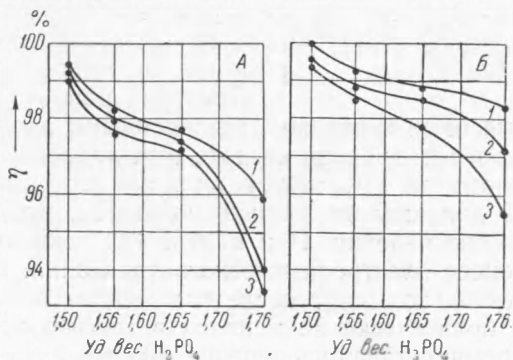


Рис. 1. Изменение выхода по току при электрополировке меди в орто-фосфорной кислоте различной концентрации и различном времени полировки. А — напряжение на ванне 1,8 в, Б — 1,4 в. Время полировки: 1 — 20 мин., 2 — 40 мин., 3 — 60 мин.

В. И. Лайнер (1) считает, что при анодном растворении меди в орто-фосфорной кислоте медный анод покрывается видимой пленкой, которая, спадая, обнажает полированную поверхность до того, как начинается выделение кислорода; выход по току при этом равен 100%. Им и позже другими авторами (4) была показана целесообразность регулировки процесса по напряжению. При регулировке процесса электрополировки по напряжению можно определить выход по току при любом потенциале поляризации медного анода.

В результате многочисленных опытов нами было показано, что выход по току до начала интенсивной анодной поляризации при расчете на

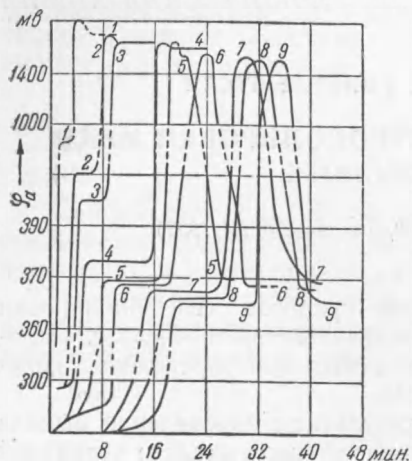
двухвалентную медь равен 100%. Далее нами* было также установлено (см. рис. 1), что выход по току при электрополировке меди тем меньше, чем выше напряжение на ванне**, продолжительнее процесс электрополировки и больше концентрация орто-фосфорной кислоты.

Визуальный осмотр полированных образцов показал, что при полировке со временем на полирующемся аноде появляются изъявления металлической поверхности; при этом изъявление появляется тем раньше, чем выше напряжение на ванне и меньше концентрация орто-фосфорной кислоты. В кислоте уд. веса 1,76 изъявления анода не наблюдалось, в то время как выход по току при полировке был в ней наименьший.

Известно^(1, 2), что изъявление поверхности полирующегося медного анода есть результат действия образующихся в процессе электрополировки пузырьков кислорода. Изучение полированных образцов методом диффузного отражения света показало, что медный анод лучше выравнивается при электрополировке в менее концентрированной кислоте (уд. веса 1,50). Возможно, что кислород начинает явно выделяться только по мере сглаживания поверхности анода.

Эти экспериментальные данные позволяют предположить, что процесс электрополировки идет с участием кислорода (его ионов), образующегося в результате разряда молекул воды при определенных потенциалах поляризации на микровыступах анода.

Рис. 2. Поляризационные кривые медного анода в орто-фосфорной кислоте концентрации 11,2 мол/л. 1 — плотность тока 34,3 ма/см²; 2 — 24,1 ма/см²; 3 — 22,1 ма/см²; 4 — 16,2 ма/см²; 5 — 15,5 ма/см²; 6 — 15,2 ма/см²; 7 — 14,9 ма/см²; 8 — 14,6 ма/см²; 9 — 14,0 ма/см²



Поляризационные кривые*** медных анодов, снятые нами в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами в орто-фосфорной кислоте трех концентраций при помощи катодного потенциометра⁽⁴⁾, имеют вид, аналогичный кривым, приведенным на рис. 2 для кислоты концентрации 11,2 мол/л. При этом наблюдались следующие явления. При плотностях тока ниже J_1 (табл. 1) на аноде шел процесс электрохимического травления. Потенциал анода при этом через несколько минут после включения поляризующего тока устанавливался и практически не менялся в течение времени. Значения потенциала все время оставались меньше 300 мв.

При плотности тока от J_1 до J_2 (табл. 1) анод полировался. При этом потенциал анода и картина в ячейке менялись так. Первые несколько минут шло травление анода; потенциал при этом был меньше 300 мв. Затем потенциал анода достигал постоянных значений, больших, чем 300 мв, и на аноде шло образование черной пленки, покрывавшей всю поверхность анода. Через некоторое время следовал скачок потенциала до значений, больших 1400 мв, и черная пленка начинала сползать, открывая полированную поверхность. Потенциал одновременно со сползанием пленки падал и, когда поверхность оказывалась полностью очищенной, достигал значений, которые он имел до скачка.

* Экспериментальные данные этой части работы были получены Н. М. Гурвич.

** При регулировке процесса по напряжению.

*** Изменение потенциала во времени при поляризации медного анода при постоянной плотности пока относительно потенциала неполяризованного медного электрода в том же растворе.

При плотности тока больших J_2 вскоре после включения тока на медном аноде шло быстрое образование пленки, потенциал анода быстро достигал значения 1400 мв, и начиналось явное газовыделение. Газовыделение наступало тем раньше, чем выше была плотность тока. Потенциал анода при этом более не падал и сохранял значение выше 1400 мв.

При извлечении из электрической ячейки обрабатываемых анодов до сползания с них черной пленки оказалось, что поверхность под пленкой частично отполирована. Анализ пленки показал, что она состоит из окиси меди.

Таблица 1

Интервал плотностей тока, при которых идет полировка меди в орто-фосфорной кислоте различной концентрации

Концентр. к-ты в мол/л	Плотность тока, при которой при пост. потенциале идет полировка меди, в ма/см ²	
	J_1	J_2
11,2	14,0	15,5
12,4	8,8	10,7
13,6	8,0	9,8

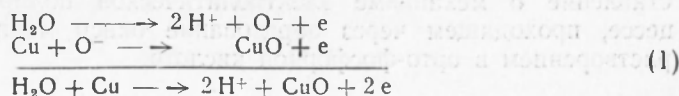
Таблица 2

Значения констант a и b в уравнении $\varphi = a + b \lg i$ для орто-фосфорной кислоты различной концентрации

№№ прямых	Концентр. к-ты в мол/л	a	b
I	11,2	235,2	112,3
II	12,4	267,0	110,2
III	13,6	277,0	114,4

Изложенное выше позволяет предположить следующую схему процесса. При некоторых плотностях тока скорость анодного растворения со временем делается больше скорости диффузии продуктов анодного растворения от анода. Вследствие этого эти продукты накапливаются у анода. Их накопление вызывает облагораживание потенциала анода и замедление скорости растворения меди.

Потенциал анода, таким образом, достигает значений, при которых становится возможным разряд молекул воды с образованием в качестве промежуточного продукта однозарядного иона кислорода, который вступает в реакцию с медью анода, вероятно, по уравнению:



Этот процесс протекает первоочередно и с наибольшей скоростью, очевидно, на микровыступах поверхности анода.

На основании предполагаемого механизма электрополировки можно следующим образом объяснить ход кривых потенциал анода — время (рис. 2). При потенциале анода ниже 300 мв идет накопление продуктов анодного растворения у анода; при потенциале анода от 300 до 1400 мв (в зависимости от плотности тока) идет образование пленки окиси меди (по уравнению (1)), которая покрывает анод. Одновременно окись меди растворяется в фосфорной кислоте с образованием фосфатов⁽⁵⁾. Пленка окиси меди вызывает пассивацию анода, что приводит к достижению анодом потенциала 1400 мв и выше. При повышении потенциала анода до 1400 мв выделяется молекулярный кислород, пузырьки которого отрывают пленку окиси меди от анода; следствием этого является спад потенциала, а процесс повторяется до тех пор, пока не исчерпаются активные места поверхности анода, на которых возможен электрохимический процесс по уравнению (1).

Обработав полученные значения потенциалов электрополировки и соответствующие им логарифмы плотности тока методом наименьших квадратов, мы нашли зависимость между этими величинами. Она выражается уравнением вида

$$\varphi = a + b \lg i.$$

Значения констант a и b для различных концентраций кислоты приведены в табл. 2, прямые даны на рис. 3.

Если принять, что реакция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^- + e$ является лимитирующей стадией анодного процесса и принять теорию замедленного разряда, то легко найти связь между потенциалом поляризации анода (потенциалом электрополировки φ) и логарифмом плотности тока ($\lg i$):

$$\varphi = a' - 117 \lg a_{\text{H}_2\text{O}} + 117 \lg i.$$

В этом уравнении коэффициент b хорошо совпадает с найденным из опыта. Коэффициент a увеличивается с уменьшением активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Это также согласуется с полученным кинетическим уравнением (табл. 2).

Все изложенное выше подтверждает, как нам кажется, наше пред-

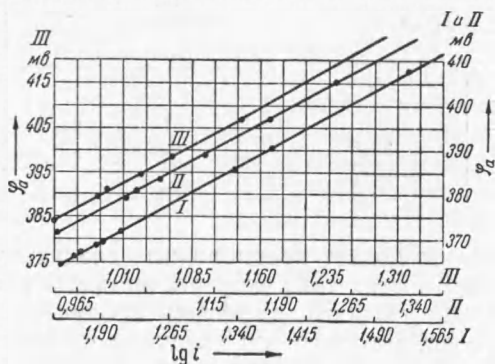


Рис. 3. Зависимость потенциала анода при электрополировке меди в H_3PO_4 различной концентрации от плотности тока. I — H_3PO_4 концентрации 13,6 мол / л; II — 12,4 мол / л; III — 11,2 мол / л

ставление о механизме электролитической полировки меди как процессе, проходящем через образование окиси меди с последующим ее растворением в орто-фосфорной кислоте.

Поступило
7 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Ляйнер, Электрополировка и травление металлов, 1947. ² Л. Я. Пошилов, Электрополировка металлов, 1947. ³ Г. С. Воздвиженский, Тр. 2-й Всесоюз. конф. по теоретич. и прикл. электрохим. АН СССР, 1949. ⁴ А. В. Фортунатов, А. В. Финкельштейн, Уч. зап. СГУ, 30 (1952). ⁵ К. П. Баташов, Е. Н. Никитин, ЖПХ, 23, 271 (1950).