

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. ШИГОЛЕВ и Н. Д. ТОМАШОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ
МЕТАЛЛОВ***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 VII 1954)*

За последнее десятилетие широкое применение в промышленности получил новый высокопроизводительный способ чистовой обработки поверхности металлических изделий — электролитическое полирование. Несмотря на то, что технология электрополировки освоена в достаточной степени, теоретическая сторона этого вопроса все еще нуждается в дальнейшей разработке и уточнении.

Наиболее распространенные представления о механизме процесса электрополировки так или иначе основываются лишь на учете концентрационных изменений в прианодном слое (теория вязкой пленки Жаке ⁽¹⁾, диффузионная теория Эльмора ⁽²⁾, акцепторная гипотеза Эдвардса ⁽³⁾, взгляды Баташева ⁽⁴⁾ и др.). Указанные теории не отражают наиболее общих и характерных особенностей электрополировки, так как при любых других анодных процессах, не сопровождающихся образованием блеска у анода, также имеют место концентрационные изменения в прианодном слое вследствие замедленности процессов диффузии.

В теории Г. С. Воздвиженского большое внимание уделяется текстуре металла и ее влиянию на протекание процесса анодного растворения (по терминологии автора, «электродекристаллизации»). Однако известно, что процесс анодной полировки в значительно большей мере зависит от состава электролита и режима (анодная плотность тока, температура, напряжение на клеммах ванны или потенциал анода и т. д.), чем от текстуры металла. Следовательно, текстура металла играет второстепенную роль при электрополировке.

Согласно другим представлениям, допускается, что процесс электрополировки сопровождается образованием пассивных пленок на аноде ⁽⁵⁻⁸⁾. В этих теориях, однако, недостаточно выяснен вопрос о причинах анодной пассивности и не дано экспериментального обоснования эффекта выравнивания шероховатой поверхности, который характерен для процесса электрополировки.

Экспериментальная часть

Нами изучался процесс анодного растворения никеля, меди, нержавеющей стали, цинка и алюминия в электролитах, которые рекомендуются для полирования этих металлов (для $\text{Cu} - \text{H}_3\text{PO}_4$ ($d = 1,55$); для $\text{Ni} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($d = 1,6$); для $\text{Zn} - \text{NaOH}$; для нержавеющей стали — сернофосфорнохромовый электролит; для Al — сернофосфорнохромовый и щелочной электролиты ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$)). С этой целью применялся метод снятия анодных поляризационных кривых (потенциал — анодная плотность тока).

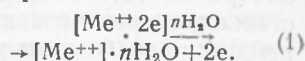
Своеобразной особенностью полученных анодных поляризационных кривых является наличие участков, соответствующих скачкообразному

смещению потенциала анода в положительную область на 1 в и выше при достижении определенной плотности тока.

На рис. 1 представлены анодные и катодные поляризационные кривые для никеля в растворе H_2SO_4 ($d = 1,6$) при $t = 40^\circ$ и для меди в растворе H_3PO_4 ($d = 1,55$) при $t = 20^\circ$. Анодные поляризационные кривые состоят из трех характерных участков, каждый из которых соот-

ветствует определенным электрохимическим реакциям, протекающим на аноде.

Первый участок (AB) соответствует активному состоянию поверхности анода. В этой области потенциалов анодной реакцией является ионизация металла, протекающая с незначительным торможением:



Второй участок кривой (BC) начинается при достижении критической

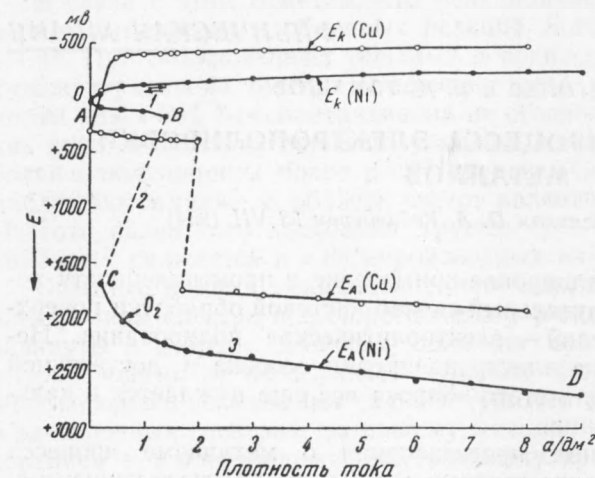
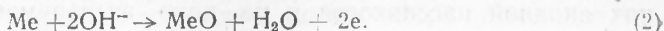


Рис. 1.

анодной плотности тока. Здесь наблюдается резкое смещение потенциала анода в положительную сторону с одновременным уменьшением плотности поляризующего тока. При применении схемы с большим омическим сопротивлением в цепи плотность тока остается практически постоянной.

Скачкообразное изменение потенциала вызвано не концентрационной поляризацией, которая при анодных процессах растворения металлов вообще играет незначительную роль^(9, 10), а связано с переходом металла из активного состояния в пассивное. Согласно современным представлениям^(10, 11), переход металла из активного состояния в пассивное обусловлен резким торможением анодного процесса ионизации металла вследствие образования фазовых окисных, гидроокисных (возможно, солевых) пленок или адсорбционной пленки кислорода.

При потенциалах анода, соответствующих второму участку кривой, становится термодинамически возможной реакция электрохимического окисления металла:



Третий участок кривой (CD) лежит в еще более положительной области потенциалов, где начинается новая электрохимическая реакция, т. е. разряд газообразного кислорода:



Процесс электрополировки, как правило, сопровождается очень сильной анодной поляризацией, в результате чего достигаются значения потенциалов, при которых возможны реакции анодного окисления металла и разряда анионов с образованием газообразного кислорода.

При электрополировке меди⁽¹²⁾, серебра⁽¹³⁾, цинка⁽¹⁴⁾ было обнаружено образование окисных пленок на поверхности анода. Нами также экспериментально доказано образование сравнительно толстой окисной пленки (0,15—0,17 μ) на поверхности алюминия при электрополировке в

кислом ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$) и щелочном ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$) электролитах. Очевидно, толщина образующейся окисной пленки будет зависеть от природы металла, состава электролита и режима.

Вопрос об условиях пассивирования и о степени устойчивости пассивного состояния на выступах и во впадинах шероховатой поверхности имеет важное значение для объяснения эффекта выравнивания или сглаживания поверхности металла при электрополировке.

Мы провели опыты по снятию анодных поляризационных кривых в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$), при $t=25^\circ$ для медных образцов, представляющих по своей форме в первом приближении модели отдельных углублений и выступов (см. рис. 2). Кривые представлены на рис. 3. Эти кривые очень сходны между собой по внешнему виду, однако они имеют и существенные различия.

Скачок потенциала для острого пика наступает при плотности тока в 1,7 раза большей, чем для глубокой впадины. Таким образом, эти опыты показывают, что для достижения идентичных условий (в отношении состояния поверхности) на выступах и во впадинах требуется различная анодная плотность тока, причем большая для выступов. Исходя из этих данных, можно считать, что условия пассивирования острых пиков более затруднены, чем впадин, так как процессы активации (или депассивации) на первых протекают с большей легкостью, чем во вторых.

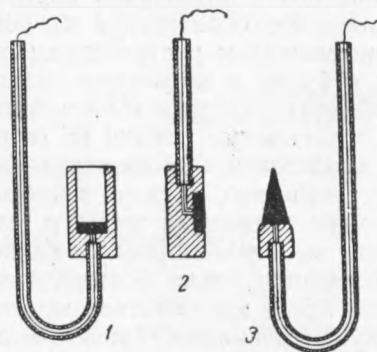


Рис. 2. Медные образцы различной формы. 1— модель углубления; 2— плоский образец; 3— модель выступа

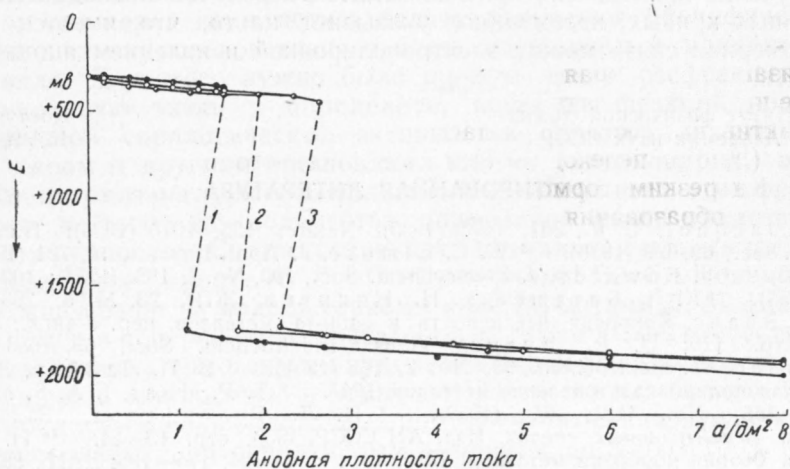


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для медных образцов различной формы в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) при $t=25^\circ$. 1— модель углубления; 2— плоский образец; 3— модель выступа

Эффект выравнивания шероховатой поверхности при электрополировке можно представить себе следующим образом. При оптимальном режиме и составе электролита металл находится на границе активного и пассивного состояния. Непосредственной причиной наступления локальной пассивности является образование окисных или гидроокисных пленок на поверхности анода в результате первичного электрохимического окисления металла.

Сглаживание поверхности при электрополировке происходит вследствие неодинаковой степени пассивирования выступов и впадин. Углубления пассивируются в большей степени, чем выступы, поэтому последние более интенсивно растворяются. Меньшая степень пассивирования выступов объясняется их повышенной химической активностью и более интенсивным растворением окисной пленки на них, так как процессы диффузии и конвекции электролита и продуктов анодного растворения на этих участках имеют большую скорость, чем в углублениях. Кроме того, окисные пленки на острых пиках менее совершенны, так как они находятся в напряженном состоянии и могут даже разрываться. Это обстоятельство, в свою очередь, способствует более интенсивному растворению пленки на пиках и, следовательно, самих пиков. Таким образом, при электрополировке создаются такие условия, при которых скорость активации пиков больше, чем впадин. Не исключена возможность того, что могут наблюдаться заметные различия в значениях потенциалов выступов и впадин, причем выступы должны иметь более отрицательный потенциал, чем впадины. Это также будет способствовать более быстрому растворению выступов. Непрерывное образование окисной пленки на аноде является необходимым условием получения качественной полировки, так как в противном случае скорость растворения отдельных структурных элементов поверхности может сильно различаться и, следовательно, будет наблюдаться неравномерное травление.

Окисная пленка представляет собой как бы некоторый барьер для наступления химического или электрохимического травления поверхности металла. Не случаен тот факт, что электролиты, обладающие хорошими полирующими свойствами, как правило, не содержат активирующих Cl^- -ионов (или вообще ионов галогенов), которые препятствуют наступлению пассивного состояния металла вследствие разрушения окисных пленок или торможения их роста.

Изучение практически применяемых электролитов и анодных поляризационных кривых, несомненно, указывает на то, что имеется вполне закономерная связь между электрополировкой и явлением анодной пассивности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Jacquet, C. R., **201**, 1473 (1935); Nature, **135**, 1076 (1935); Trans. Electrochem. Soc., **69**, 629 (1936).
- ² W. C. Elmore, J. Appl. Physics, **10**, 724 (1939); **11**, 797 (1940).
- ³ J. Edwards, J. Electrochem. Soc., **100**, No. 7, 189c (1953); **100**, No. 8, 223c (1953).
- ⁴ К. П. Баташев, Е. Н. Никитин, ЖПХ, **23**, № 3, 263 (1950).
- ⁵ Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, пер. с англ., М.—Л., 1941, стр. 119; U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 653 (1936).
- ⁶ K. Huber, Zs. Elektrochem., **55**, No. 2, 165 (1951).
- ⁷ В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, 1947.
- ⁸ T. P. Hoar, I. A. S. Mowat, Nature, **165**, No. 4184, 64 (1950).
- ⁹ И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953, стр. 15—24.
- ¹⁰ Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, 1952, стр. 102—104; 175—195; ДАН, **88**, № 4, 705 (1953); ДАН, **88**, № 6, 1023 (1953).
- ¹¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 253—315.
- ¹² P. A. Jacquet, Metal Finishing, **47**, Nos. 5, 6, 7, 9, 10 (1949); **48**, Nos. 1, 2 (1950).
- ¹³ L. I. Gilberston, O. M. Fortner, J. Electrochem. Soc., **81** (1942).
- ¹⁴ K. Huber, Chimia, **4**, No. 3, 54 (1950).