Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

С. И. КРИЧМАР

# ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ СГЛАЖИВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VIII 1954)*

Ряд авторов ([1]) показал, что процессы электрохимической полировки металлов связаны со значительной электродной поляризацией. В связи с этим сглаживание неровностей при электрополировке рассматривается как следствие различия в поляризации выступов и впадин микрорельефа, возникающего благодаря специфике микрогеометрии поверхности (так называемое явление локальной пассивности). Кроме того, для подкрепления предположения о возможности локальной анодной пассивности, Эванс, Лайнер и др. ([2]) считают необходимым учитывать влияние местной кривизны поверхности на вероятность перехода атома в ионное состояние.

Обращает на себя внимание тот факт, что степень влияния поляризации и местной кривизны поверхности в значительной мере должна зависеть от размеров неровностей. Понятно, что с уменьшением их размеров роль первой должна уменьшаться, роль второй, наоборот, возрастать. Таким образом, сглаживание поверхности должно протекать в основном по чисто поляризационному механизму лишь при сравнительно больших размерах неровностей; напротив, при достаточно малых — главным образом под влиянием локальной кривизны микропрофиля.

Для выяснения роли поляризации в процессах электрохимической полировки нами рассматривается наиболее простой случай концентрационной поляризации, который имеет место, например, при анодном поведении меди в растворах ортофосфорной кислоты. На основании имеющихся в литературе данных о влиянии различных факторов (температуры перемешивания и т. д.) на ход вольт-амперных кривых можно заключить, что возникающий в этом случае приэлектродный слой является следствием значительно концентрированной поляризации анода.

Проведенные нами опыты по выяснению влияния концентрации меди в общем объеме электролита $C_0$* на величину предельного тока $i_0$ кривой $I - V$ указывают на хорошо выраженный линейный характер зависимости $i_0$ от $C_0$ (см. рис. 1). Это дает основание полагать, что здесь, как и в большинстве других случаев дуффузионной кинетики, для расчета предельной плотности тока можно воспользоваться уравнением

$$i = nFD\frac{C - C_0}{\delta}, \qquad (1)$$

* Концентрация растворенной в электролите меди определялась иодометрическим методом.

где $D$ — эффективный коэффициент диффузии; $\delta$ — толщина прианодного слоя; $C$ и $C_0$ — соответственно, концентрации меди у поверхности анода и в толще раствора.

Опыты по наблюдению приэлектродного слоя показывают, что, в зависимости от концентрации кислоты, его размеры меняются в пределах от 0,008 до 0,015 см при изменении концентрации $H_3PO_4$ в пределах 5—15 мол/л*, что совпадает с расчетными данными В. Г. Левича для случая электродной реакции в условиях естественной конвекции (3).

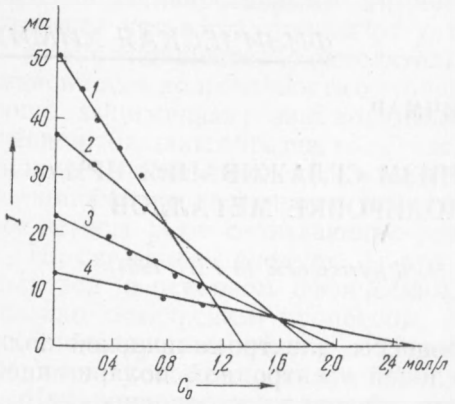



Рис. 1. Зависимость $i_0$ от $C_0$ в растворах $H_3PO_4$. *1* — 3,75 мол/$H_3PO_4$; *2* — 5,0 мол/л; *3* — 7,5 мол/л; *4* — 10,0 мол/л

Проведенные нами опыты и литературный материал дают основания полагать, что в случае электрополировки меди при определенных размерах неровностей имеет место сглаживание в связи с различием в скоростях диффузии вещества от выступов и впадин микрорельефа.

Изложенные соображения дают возможность количественного расчета степени сглаживания поверхности во времени, основанного на поляризационных представлениях.

Расчет производился на основании следующих условий:

1) Изменение вещества в приэлектродном слое подчиняется диффузионному механизму, поэтому плотность тока в любой точке поверхности может быть рассчитана по уравнению: $i = nFD(\mathrm{grad}\, C)$, а средняя плотность тока на электроде — по формуле (1).

2) Средняя высота неровностей $H$ значительно меньше размеров прианодного слоя, так что эффективная внешняя граница слоя практически не воспроизводит профиля микрорельефа, откуда $(\partial C/\partial y)_\delta = 0$ (координата $y$ направлена перпендикулярно к штрихам механической обработки, см. рис. 2).

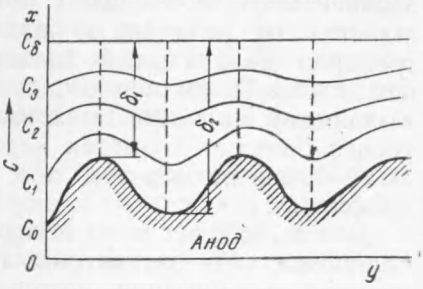



Рис. 2

3) Профиль микрорельефа приближенно может быть представлен периодической функцией типа $H_y = Hf(y)$.

4) Так как в экстремальных точках $(\partial C/\partial y)_{\text{экстр}} = 0$ поток диффузии направлен здесь нормально к поверхности электрода, поэтому

$$i_{\text{экстр}} = nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\text{экстр}} \cong nFD\,\frac{C - C_0}{\delta_{\text{экстр}}}.$$

5) Размеры неровностей еще достаточно велики, так что влиянием локальных изменений поверхностной энергии в этом случае можно пренебречь.

Скорость растворения выступа $-dH/dt$ будет, очевидно, равна разности скоростей растворения металла на микровыступе и в микро-

* Измерения $\delta$ проводились при наблюдении в микроскоп за растворением вертикального цилиндрического анода ($d = 1$ мм).

впадине. Это, с учетом закона Фарадея, дает:

$$-\frac{dH}{dt}=\frac{M}{\rho nF}\left(\frac{1}{\delta_1}-\frac{1}{\delta_2}\right), \tag{2}$$

где $M$ — молекулярный вес металла, $\rho$ — его плотность.

С учетом условий 1), 4) и 5) будем иметь:

$$-\frac{dH}{dt}=\frac{MD(C-C_0)}{\rho}\left(\frac{1}{\delta_1}-\frac{1}{\delta_2}\right)=\frac{i_0M}{\rho nF}\left(\frac{1}{\delta_1}-\frac{1}{\delta_2}\right). \tag{3}$$

С учетом условия 3) для средней эффективной толщины приэлектродного слоя $\delta_0$ получим:

$$\delta_0=\delta_1+H\frac{1}{Y}\int_0^Y f(y)\,dy=\delta_1+H\mu, \tag{4}$$

где $0<\mu<1$ и не зависит ни от $H$ ни от $t$.

Так как $\delta_2=\delta_1+H$ (см. рис. 2), то с учетом формулы (4) имеем:

$$-\frac{dH}{dt}=\frac{i_0M}{\rho nF}\left[\frac{1}{\delta_0+H\mu}-\frac{1}{\delta_0+H(\mu+1)}\right], \tag{5}$$

что после интегрирования дает:

$$\tau=\frac{\rho nF}{Mi_0\delta}\left[\delta_0^2\ln\frac{H_0}{H_\tau}+\frac{\mu^2}{2}(H_0^2-H_\tau^2)+(2\delta_0\mu+\mu+\delta_0)(H_0-H_\tau)\right], \tag{6}$$

или, опуская величины высшей малости:

$$\tau=\frac{\rho nF\delta_0}{Mi}\ln\frac{H_0}{H_\tau}. \tag{7}$$

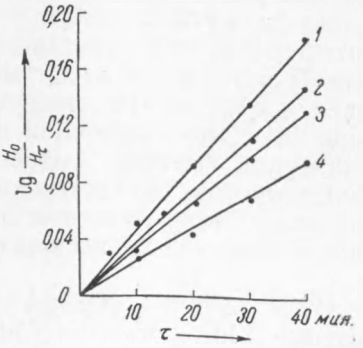



Рис. 3. Зависимости $\lg\frac{H_0}{H_\tau}$ от $\tau$ в растворах $H_3PO_4$. *1* — 5 мол/л $H_3PO_4$; *2* — 7,5 мол/л; *3* — 10 мол/л; *4* — 13 мол/л

Уравнение (6) описывает процесс сглаживания по поляризационному механизму. Результаты опытной проверки формулы (6) представлены на рис. 3. Средняя высота неровности в настоящих опытах определялась при помощи двойного микроскопа системы Линника. Опыты проводились с вертикальными пластинчатыми анодами из катаной меди. Рабочая поверхность электродов равнялась $\sim 5$—$6$ см$^2$. Средняя исходная высота неровности колебалась в пределах 8—10 μ. При таких размерах $H$ удалось получить вполне удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Как видно из рис. 3, опытные данные удовлетворительно укладываются в полулогарифмическую зависимость. Кроме того, полученные из значений тангенса угла наклона прямых $\tau=k\lg\frac{H_0}{H_\tau}$ значения $\delta$ (см. уравнение (6)) совпадают по порядку величины с найденными опытным путем, что видно из табл. 1.

Как и следовало ожидать, при значениях $H$ порядка 1 μ и ниже указанная зависимость резко нарушается. Сглаживание протекает значительно интенсивнее, что указывает на отступление в этих масштабах от поляризационного механизма полировки.

Таблица 1

| $C_{H_3PO_4}$ в мол/л | δ в см | |
|---|---|---|
| | опыт | расчет |
| 5,0 | $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ |
| 7,0 | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ |
| 10,0 | $9 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ |
| 13,0 | — | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| 15,0 | $7 \cdot 10^{-3}$ | — |

Таким образом, поляризационный механизм охватывает область сглаживания сравнительно больших неровностей, порядка нескольких микрон и выше, что подтверждается согласием проведенного на основании поляризационных представлений расчета с опытными данными.

Выяснению влияния локальной кривизны поверхности на электрохимическую полировку посвящена дальнейшая наша работа.

В заключение приношу благодарность В. П. Галушко за предложенную тему и руководство.

Днепродзержинский
азотно-туковый завод

Поступило
29 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, 1947; Л. Я. Попилов, Электрополировка металлов, 1947. [2] U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 652 (1936); В. И. Лайнер, Н. Г. Кудрявцев, Основы гальваностегии, **1**, 1953, стр. 121. [3] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1953, стр. 104.