Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. КРИЧМАР

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ МИКРОПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ПОЛИРОВКУ МЕТАЛЛОВ

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

В предыдущем сообщении ([1]) рассматривался вопрос о влиянии поляризации анода на сглаживание поверхности при электрохимической полировке. Как было показано, поляризационный механизм электрополировки охватывает область сравнительно больших микронеровностей, от нескольких микрон и выше.

Сглаживание более мелких неровностей, менее 1 μ, происходит значительно быстрее и не подчиняется найденному уравнению. В этих масштабах существенную роль начинает играть влияние локальной кривизны микропрофиля на вероятность перехода атома металла в ионное состояние ([1], [2]). Известно, что разница в химических потенциалах между двумя поверхностями различной кривизны не может быть выражена уравнением:

$$(\mu_1 - \mu_2)\frac{\rho}{M}\,dV = \gamma\,dS, \qquad (1)$$

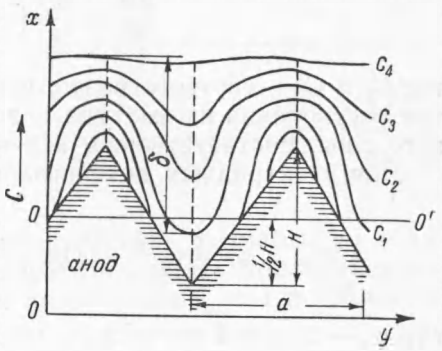


Рис. 1

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы участков с большей и меньшей кривизной; M — молекулярный вес; ρ — плотность; γ — поверхностное натяжение, в данном случае, на границе твердое тело — жидкость; dS — приращение поверхности; dV — приращение объема.

Если предположить, что различие в энергетическом состоянии микровыступов и микровпадин поверхности возникает в основном за счет изменений локальной кривизны профиля, то можно воспользоваться с достаточной степенью точности выражением (1) для нахождения зависимости скорости растворения микрорельефа во времени.

Расчет производится на основании следующих допущений:

1) Профиль микрорельефа в первом приближении может быть описан ломаной линией (см. рис. 1).

2) Приэлектродный слой имеет концентрационный характер, поэтому на основании работы ([1]) имеем: а) средняя плотность тока к плоскому аноду рассчитывается по уравнению: $i_0 = nFD\frac{C - C_0}{\delta_0}$; б) в экстремальных точках поверхности диффузия вещества протекает по направлению нормалей к этим точкам, поэтому $i_{\text{экстр}} = nFD\frac{C - C_0}{\delta_{\text{экстр}}}$.

Ищем величину разности потенциалов между выступом и впадиной

микрорельефа. Средняя высота выступа H, его основание a. По отношению к секущей плоскости OO' с потенциалом μ_0, делящей H на две равные части, потенциал выступа обозначим μ_1, тогда потенциал впадины будет $\mu_2 = -\mu_1$. Для объема верхней части выступа, отсекаемой плоскостью OO', находим $V_1 = 0{,}125\ Hal$, а для поверхности этой части выступа $S_1 = 0{,}50\,(a^2 + 4H^2)^{1/2} l$, где l — длина риски, оставленной механической обработкой. Дифференцируя оба выражения по H при постоянных a и l и подставляя найденные значения дифференциалов в уравнение (1), получим:

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{32\gamma M}{\rho} \frac{H}{a} (a^2 + 4H^2)^{-1/2}, \tag{2}$$

а для разности электродных потенциалов выступов и впадин:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{32\gamma M}{\rho nF} \frac{H}{a} (a^2 + 4H^2)^{-1/2}. \tag{3}$$

Как было показано, скорость растворения выступа равна [1]

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{M}{nF\rho} (i_1 - i_2), \tag{4}$$

откуда

$$\frac{dH}{dt} = \frac{MD}{\rho} \left(\frac{C_1 - C_0}{\delta_1} - \frac{C_2' - C_0}{\delta_2} \right), \tag{4a}$$

где C_1 и C_2 — соответственно, концентрации диффундирующих продуктов растворения на выступе и во впадине; δ_1 и δ_2 — толщина прианодного слоя, соответственно, над выступом и впадиной.

Для электродных потенциалов выступов и впадин можно написать:

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1'}{C'}, \quad \varphi_2 = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2'}{C'}, \tag{5}$$

где φ_0 — средний потенциал анода; C_1', C_2' и C' — соответственно, концентрации диссоциированной части продуктов растворения на выступе, во впадине и средняя на аноде. Так как продукты анодного растворения в случае электрополировки меди в H_3PO_4 диссоциированы в очень малой степени, то, пользуясь законом разведения Оствальда с учетом основной ступени диссоциации, будем иметь: $C_1' \cong \sqrt{KC_1}$, $C_2' \cong \sqrt{KC_2}$, $C' \cong \sqrt{KC}$, что после подстановки в (5) дает:

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{C_1}{C}, \quad \varphi_2 - \varphi_0 = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{C_2}{C}. \tag{6}$$

Потенцируя (6) и подставляя значения C_1 и C_2 в (4), имеем

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{MD}{\rho} \left(\frac{C \exp \frac{2nF}{RT} (\varphi_1 - \varphi_0) - C_0}{\delta_1} - \frac{C \exp \frac{2nF}{RT} (\varphi_2 - \varphi_0) - C_0}{\delta_2} \right). \tag{7}$$

Учитывая, что $H \ll \delta$, можно приближенно считать $\delta_1 \approx \delta_2 \approx \delta_0$. Далее, так как $\varphi_1 - \varphi_0$ и $\varphi_2 - \varphi_0$ очень малы (см. ниже), то, разлагая экспоненты в (7) в ряд, получим:

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{2MDCnF}{\rho RT\delta} (\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{2Mi}{\rho RT} \Delta\varphi. \tag{8}$$

Подставляя в (8) значение $\Delta\varphi$ из (3) и интегрируя, получим:

$$t = \frac{\rho^2 RTnF}{64\gamma M^2 i} a\left[\text{const} - \sqrt{a^2+4H^2} - \frac{a}{2}\ln\frac{\sqrt{a^2+2H^2}-a}{\sqrt{a^2+4H^2}+a}\right]. \quad (9)$$

При удалении неровности на 99% выражение (9) можно представить следующим образом:

$$t_{99\%} = \frac{\rho^2 RTnF}{64\gamma M^2 i}\beta H^2, \quad (10)$$

где

$$\beta \cong \frac{a}{H}\left[\left(\frac{a^2}{H^2}+4\right)^{1/2} - \frac{a}{H}\left(1{,}65\lg\frac{(a^2+4H^2)^{1/2}+a}{(a^2+4H^2)^{1/2}-a} - 2{,}3\lg\frac{a}{H} - 3{,}6\right)\right]$$

зависит только от исходного отношения a/H. Выражение (10) является уравнением сглаживания поверхности при электрополировке под влиянием локальной кривизны профиля микрорельефа. Подставим в (10) и (3) значения постоянных. Все входящие в эти выражения величины могут быть найдены без труда. Исключение представляет величина поверхностного натяжения; вследствие больших экспериментальных трудностей по ее определению данных по величине γ для твердых металлов в литературе почти нет. Однако, исходя из теоретических представлений и из известных величин поверхностного натяжения, например для платины ($\gamma \cong 3000$ дин/см^2), можно полагать, что для твердых металлов размеры γ должны быть такого же порядка, как и для расплавленных при температурах, близких к затвердеванию [3]. Для меди имеем: $\gamma_ж \approx 1{,}8\cdot 10^3$ дин/см^2 [4], $M = 64$ г, $\rho = 8{,}5$ г/см^3, откуда

Таблица 1

H в μ	$\frac{a}{H}$	Время 99% сглаживания, в мин., расчет	Время сглаживания, в мин., опыт
5,2	15	∞	∞
0,8	3,0	106	90—110
0,5	2,5	30	25—30
0,3	3,0	15	13—16

$$\Delta\varphi = 7{,}2\cdot 10^{-8}\beta' H^{-1} \text{ в}, \quad (3a)$$

где $\beta' = \left(\frac{a}{H}\sqrt{\frac{a^2}{H^2}+4}\right)^{-1}$ зависит только от исходного отношения a/H.

Как видно из приводимого равенства, ощутимые значения $\Delta\varphi$ принимает лишь при размерах H порядка 10^{-5} см (β' порядка 10).

Равенство (10) для случая меди перепишется следующим образом:

$$t_{99\%} \approx 1{,}2\cdot 10^7 \frac{\beta}{i} H^2 \text{ мин}. \quad (10a)$$

(здесь H в см, i в а/см^2).

Вследствие экспериментальных трудностей по определению H порядка менее 1 μ нами проведена только приближенная проверка (10а) для случая полировки меди в 10 M растворе H_3PO_4 ($i = 0{,}025$ а/см^2).

Размеры неровностей определялись при помощи двойного микроскопа Линника и микроинтерферометра его же конструкции. Размеры a, необходимые для расчета β, определялись при помощи подсчета числа рисок на единицу длины шкалы окуляр-микрометра металмикроскопа. Результаты измерений и расчета по формуле (10а) представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, результаты проведенного расчета удовлетворительно согласуются с опытными данными при достаточно малых значениях H.

В заключение приношу благодарность В. П. Галушко за интерес к работе и ценные указания.

Днепродзержинский
азотно-туковый завод

Поступило
29 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Кричмар, ДАН, **100**, № 3 (1955). [2] В. И. Лайнер, Электрохимическая полировка и травление металлов, 1948. [3] Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1950. [4] Справочник металлурга по цветным металлам, **1**, 1940.