Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. ВАГРАМЯН и А. П. ПОПКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ СЕРЕБРА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XII 1954)

Для электрополировки металлов характерно, что она почти во всех случаях протекает в сравнительно короткие промежутки времени. Это значительно осложняет изучение механизма процессов, протекающих при полировке.

В настоящее время исследование электродных процессов при электрополировке металлов в основном производится при помощи поляризационных кривых. При этом обычно изучается зависимость изменения поляризации анода (φ_a) от плотности тока (i_a). Однако следует отметить, что подобная зависимость не может дать полного представления о механизме процессов, протекающих на аноде при электрополировке металлов, так как поляризация электрода φ_a не стабильна и меняется со временем электролиза. Из этого следует, что форма и наклон кривой $\varphi_a - \tau$ может меняться не только в зависимости от плотности тока, но и от скорости ее снятия. Следовательно, по кривым зависимости поляризации от плотности тока нельзя судить о сложных процессах, протекающих при электрополировке. Кроме того, процесс электрополировки обычно ведется при определенных, заданных плотностях тока, и сглаживание поверхности электрода тесно связано с рядом последовательных реакций, протекающих на аноде. Поэтому кажется вполне естественным, что изучение анодной поляризации во времени может значительно способствовать выяснению механизма электрополировки металлов. Основные трудности, встречающиеся при таком изучении, заключаются в том, что в процессе электролиза происходит непрерывное, сравнительно быстрое изменение анодной поляризации, и для ее автоматической регистрации требуется специальная аппаратура.

Кроме исследования поляризации анода, для выяснения механизма полировки также важно изучение состояния поверхности электрода, в частности степени его блеска. При изучении блеска обычно пользуются фотометрическими способами, причем определение степени блеска производится после окончания процесса полировки, что не дает возможности судить о характере изменений состояния поверхности в процессе электрополировки.

В данной работе нами применяется новый метод, дающий возможность одновременно регистрировать изменение поляризации и блеска электрода непосредственно в процессе электрополировки металлов. На рис. 1 представлены: кривая изменения поляризации во времени при электрополировке серебра импульсным током и кривая соответствующего изменения блеска. По вертикали отложены величина анодной поляризации φ_a в вольтах и относительное изменение степени блеска выраженной в μa фототока i_Φ, а по горизонтали — время τ в секундах.

Положение линии *abh* характеризует значение стационарного потенциала серебра в данном растворе без тока, составляющего по сравнению с каломельным электродом 0,5 в. При включении поля-

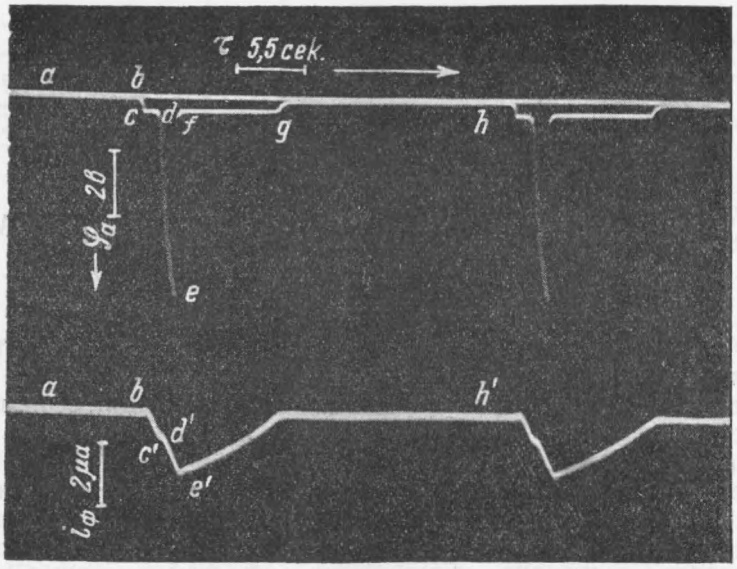


Рис. 1. Кривые изменения анодной поляризации и фототока во времени при электрополировке серебра импульсным током. Электролит: $KAg(CN)_2$ 0,2 *н*; $KCN_{св}$ 0,015 *н*; $t = 20°$; $i_a = 5$ ма/см²

ризующего тока (точка *b*) в начале процесса происходит растворение серебра с образованием комплексных цианистых ионов (участок *bc*)

$$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + e.$$

Затем, в результате непрерывного насыщения приэлектродного слоя комплексными ионами серебра, анодная поляризация возрастает до значений, соответствующих разряду гидроксильных ионов, и происходит окисление серебра

$$2Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + 2e.$$

Площадка *cd* обусловлена образованием на поверхности анода сплошной пленки окиси серебра. Длина участка *cd* зависит от величины поляризующего тока — она увеличивается при низких плотностях тока и уменьшается при высоких, так что количество электричества, идущее на образование окисной пленки, остается практически постоянным для данной поверхности электрода, что указывает на образование монослоя окиси серебра. На участке *de* происходит дальнейшее утолщение окисной пленки с одновременным выделением кислорода. При выключении поляризующего тока (точка *e*) наблюдается скачкообразное падение потенциала *ef*, что соответствует разрядке двойного электрического слоя. Задержка потенциала на участке *fg* обусловлена химическим растворением окисной пленки

$$Ag_2O + 4KCN + 2H_2O = 2KAg(CN)_2 + 4KOH.$$

Медленный спад потенциала по линии *gh* соответствует выравниванию концентрации электролита в приэлектродном слое.

При сопоставлении кривых $\psi_a - \tau$ и $i_\Phi - \tau$ видно, что отдельные стадии процесса образования окиси серебра и ее химического растворения точно соответствуют изменению состояния поверхности электрода. При анодном растворении серебра вначале происходит неравно-

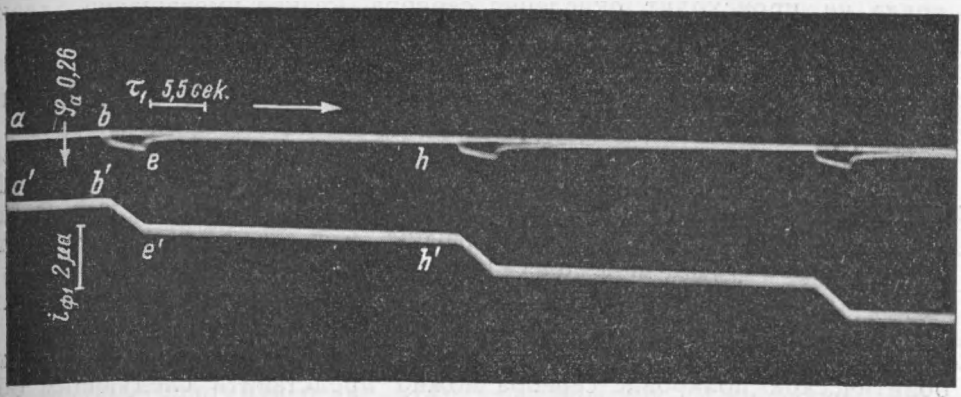


Рис. 2. Кривые изменения анодной поляризации и фототока во времени при растворении серебра импульсным током. $i_a = 2$ ма/см²

мерное растравливание поверхности (кривая $i_\Phi - \tau$) и блеск уменьшается (участок $b'c'$). Затем, при значении потенциала образования окиси серебра, наблюдается некоторое замедление спада кривой (участок $c'd'$), и дальнейшее утолщение окисной пленки вновь вызывает резкое ухудшение блеска ($d'e'$). После выключения тока по мере растворения окиси серебра в избытке цианистого калия происходит плавное возрастание блеска (участок $e'g'$).

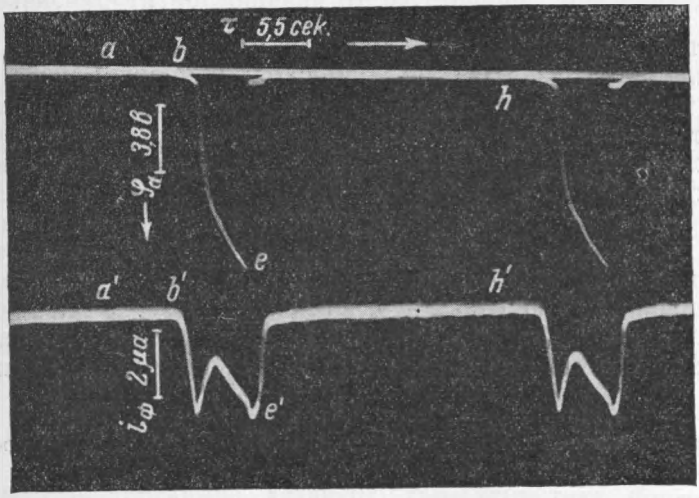


Рис. 3. Кривые изменения анодной поляризаци и фототока во времени при электрополировке серебра импульсным током. $i_a = 50$ ма/см²

Из приведенных кривых изменения поляризации и блеска во времени видно, что увеличение блеска связано с процессом растворения образующейся окисной пленки серебра. Естественно поэтому ожидать, что в тех случаях, когда в процессе электролиза на поверхности электрода окись серебра не образуется, блеск предварительно отпо-

лированной поверхности должен ухудшаться из-за неравномерного растворения анода.

На рис. 2 представлены кривые $\varphi_a - \tau$ и $i_\phi - \tau$, полученные при низкой анодной плотности тока, когда потенциал электрода не достигает значений, соответствующих разряду гидроксильных ионов, и когда не происходит окисления серебра. Резкое уменьшение блеска $b'e'$ полированной поверхности $a'b'$ связано, как уже указывалось, с растравливанием металла.

Представляет значительный интерес сопоставление результатов, полученных при изучении поляризации и блеска в электролитах с большей концентрацией свободных цианид-ионов. На рис. 3 показаны аналогичные кривые, полученные при концентрации свободного KCN 0,12 *н*. Как видно, форма кривой $i_\phi - \tau$ значительно сложнее. В отличие от кривой, представленной на рис. 1, в этом случае наблюдается некоторое увеличение блеска в процессе электролиза, что можно объяснить частичным растворением окиси на отдельных участках поверхности, непрочно связанных с основным металлом.

Исходя из полученных данных, механизм сглаживания при электролитической полировке серебра можно представить следующим образом. Известно, что поверхность электрода состоит из большого числа разнообразных макро- и микровыступов. При электролитическом окислении часть микровыступов, толщина которых соизмерима с толщиной образующейся окисной пленки, полностью окисляется, и после растворения окиси поверхность электрода становится более гладкой. При периодическом повторении процессов окисления и растворения постепенно происходит сглаживание и более толстых микровыступов (рис. 4).

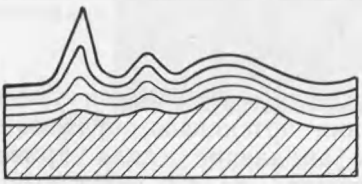


Рис. 4. Схематическое изображение изменения профиля поверхности при электрополировке серебра

На основании полученных данных можно заключить, что при электрополировке серебра не происходит непрерывного изменения блеска в сторону улучшения. В процессе электрополировки вначале наблюдается некоторое ухудшение, а затем резкое увеличение степени блеска. Изменение блеска поверхности электрода тесно связано со скоростью и характером отдельных стадий процесса электрополировки. Основным фактором, способствующим сглаживанию, а следовательно, и увеличению блеска поверхности, является образование и растворение окиси серебра, что в полной мере осуществляется при кратковременных включениях и выключениях тока. Этим и объясняется то обстоятельство, что более эффективную электрополировку серебра можно осуществлять периодически прерываемым (импульсным) током.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XI 1954