Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. ВАГРАМЯН и А. П. ПОПКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ ЦИНКА

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

Существующие теории электрополировки металлов основываются обычно на том представлении, что механизм полировки одинаков для всех металлов ([1]). Следует отметить, что эти теории не учитывают особенностей различных реакций, протекающих на аноде, которые часто являются решающими при электрополировке металлов.

В предыдущем сообщении ([3]) на примере электрополировки серебра в цианистых растворах нами было показано, что при совместном изучении изменений поляризации анода и блеска в процессе электролиза можно точно установить, какие последовательные реакции протекают на электроде и что способствует сглаживанию металла. Согласно этим данным, сглаживание поверхности электрода связано с образованием и растворением окисной пленки, причем блеск поверхности серебра, как правило, увеличивается после выключения поляризующего тока по мере растворения окиси серебра, образующейся в процессе анодной поляризации.

В настоящей статье приводятся некоторые экспериментальные данные по полировке цинка в сернокислых растворах, которые показывают, что механизм электрополировки цинка существенно отличается от механизма электрополировки серебра *. При исследовании сравнительно быстро протекающих электродных процессов, имеющих место при электрополировке цинка, применялся периодически прерываемый (импульсный) ток.

На рис. 1 представлены кривые зависимости поляризации анода** φ, и степени блеска поверхности, выраженной в микроамперах фототока $i_ф$ от времени электролиза τ, полученные при электрополировке цинка импульсным током $i_a = 1$ а/см² в 2-$н$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Время поляризации электрода равно 11 сек. (участок bg) и время выдержки электрода без тока 2,3 сек. (участок gh). Горизонтальная линия $abgh$ соответствует стационарному значению потенциала в данном растворе, а линия $a'b'$ — первоначальному состоянию поверхности анода.

При сравнении кривых $\varphi_a - \tau$ и $i_ф - \tau$ видно, что, соответственно отдельным участкам поляризационной кривой, характеризующей скорость электрохимического процесса, наблюдается резкое изменение блеска. Характерно при этом, что закономерности изменения блеска и анодной поляризации при первом и последующих импульсах несколько отличаются. Поляризация сравнительно медленно увеличивается в начале электролиза (участок bf) и затем скачкообразно изменяется, если продолжитель-

* В данной работе впервые применяется электрополировка цинка в кислых растворах. Это имеет то преимущество по сравнению с обычно применяемыми для этой цели щелочными или фосфорнокислыми растворами ([2]), что дает возможность совмещать процесс осаждения металла с его электрополировкой в одном и том же электролите.

** Фототок возникает при отражении пучка света от исследуемого образца на фотоэлемент.

ность последующих перерывов поляризующего тока (участок gh) невелика *. Блеск поверхности, выраженный в микроамперах фототока,

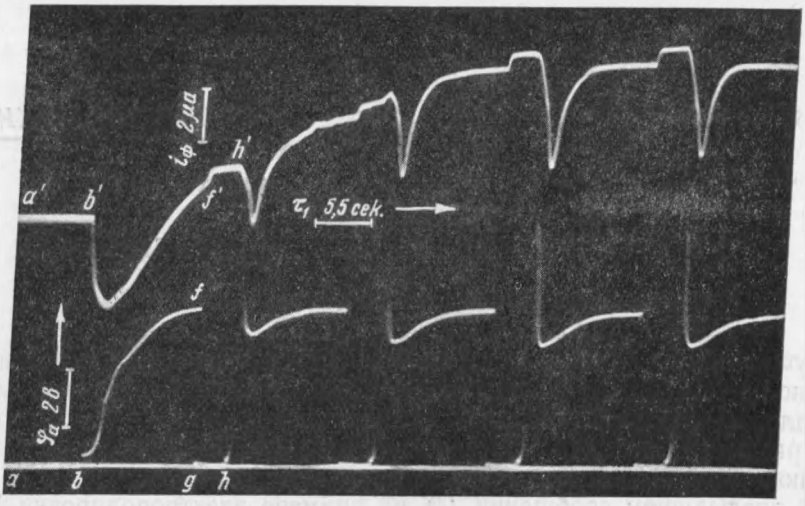


Рис. 1

возрастает в течение первых 3 импульсов и при дальнейшем повторении циклов существенно не меняется.

Для более детального анализа процессов, протекающих при электрополировке цинка, рассмотрим отдельный участок кривой $\varphi_a - \tau$ и $i_ф - \tau$,

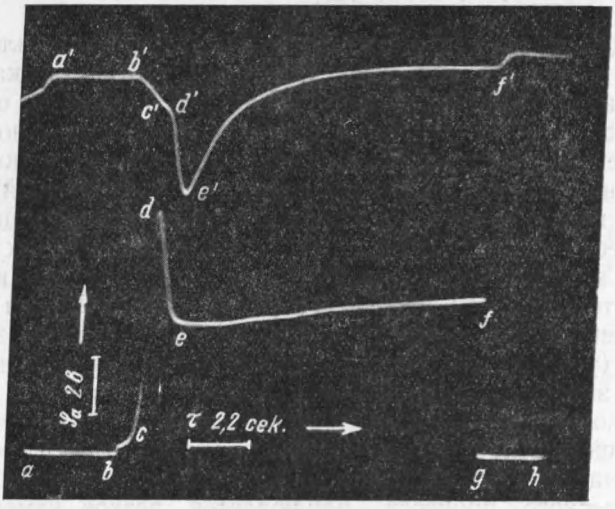


Рис. 2

приведенный на рис. 2. При включении тока (точки b и b') наблюдается медленный подъем поляризационной кривой по линии bc и соответствующее уменьшение блеска $b'c'$, что объясняется неравномерным растворением поверхности и насыщением приэлектродного слоя ионами раство-

* При более длительных интервалах выдержки электрода без тока между отдельными импульсами, когда концентрация электролита в прианодном слое успевает выравниться, наблюдается изменение поляризации аналогично кривой bf, полученной при первом импульсе.

ряющегося металла. Действительно, если в процессе анодной поляризации прерывать ток на этой стадии, то кривая $i_\phi - \tau$ показывает, что поверхность металла по сравнению с начальной становится более шероховатой.

Резкое повышение поляризации на участке *cd* связано с образованием пересыщенного раствора в прианодном слое и выпадением кристаллов сернокислого цинка на поверхности электрода. Максимум поляризационной кривой (точка *d*) всегда соответствует небольшой задержке (*c'd'*) на кривой блеска. При визуальном наблюдении обнаруживается, что максимум поляризации соответствует кристаллизации соли цинка по всей поверхности анода. Дальнейшее падение анодной поляризации на участке *de* обусловлено тем, что при достижении определенной толщины кристаллы сернокислого цинка начинают сползать с поверхности анода вследствие нагревания приэлектродного слоя из-за большого падения напряжения на границе раздела фаз, и уменьшение блеска на этой стадии вызвано разрыхлением пленки.

После удаления кристаллов сернокислого цинка в углублениях полируемой поверхности остается более насыщенный раствор, что приводит к неодинаковому предельному току во впадинах и на выступах. Благодаря этому происходит замедленное растворение углублений и преимущественное растворение выступов. Более интенсивному растворению выступов также способствуют конвекционные токи. Этим и объясняется сглаживание поверхности и повышение блеска на участке *e'f'*. После выключения поляризующего тока (точка *f*) наблюдается небольшое увеличение блеска, вызванное выравниванием концентрации электролита в прианодном слое.

Таким образом, в процессе электрополировки цинка в углублениях поверхности анода образуется более насыщенный раствор, что вызывает преимущественное растворение выступающих участков. При сопоставлении кривых $\varphi_a - \tau$ и $i_\phi - \tau$, полученных при электрополировке цинка и серебра, становится очевидным, что механизм сглаживания этих металлов существенно различен. Если в случае электрополировки цинка блеск поверхности увеличивается в процессе анодной поляризации, то при полировке серебра блеск возрастает только после выключения тока по мере растворения окиси серебра, образующейся на поверхности анода при электролизе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Воздвиженский, ЖТФ, **18**, 3, 403 (1948); В. А. Дмитриев, ЖТХ, **27**, 8 (1954); P. Jaquet, Trans. Electr. Soc., **69**, 629 (1936); E. Darmois, I. Epelboin, C. R., **273**, № 10, 501 (1953); I. Edwards, J. Electr. Soc., **100**, № 7, 189 c (1953). [2] В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, 1947; Ю. Камецкий, З. Зэмбура, Бюл. Польск. Ак. наук, отд. III, **2**, № 1, № 4, № 6 (1954). [3] А. Т. Ваграмян, А. П. Попков, ДАН, **102**, № 2 (1955).