

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

**ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

5



КАЗАНЬ

1959

11-677
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 5

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ
МЕТАЛЛОВ

ТРУДЫ СОВЕЩАНИЯ

5—8 июня 1957 г.



КАЗАНЬ

1959

Редакционная коллегия:

проф. Г. С. Воздвиженский, ст. научн. сотр. Г. П. Дезидерьев,
мл. научн. сотр. А. И. Турашев

Ответственный редактор
проф. Г. С. Воздвиженский

730209
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета

ОТ РЕДАКЦИИ

5—8 июня 1957 года в Казанском филиале Академии наук СССР состоялось совещание по механизму электролитической полировки металлов.

В работе совещания приняли участие ученые и инженеры из 15 городов СССР (Москва, Ленинград, Киев, Тбилиси, Днепропетровск, Саратов, Вильнюс, Горький, Куйбышев, Запорожье, Орск, Йошкар-Ола, Зеленодольск, Чистополь, Казань), представляющие различные научные и производственные учреждения — Институт физической химии АН СССР, Академию наук Украинской ССР, Академию наук Грузинской ССР, Академию наук Литовской ССР, Казанский филиал АН СССР, Московский университет, Саратовский университет, Днепропетровский университет, Казанский университет, Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Грузинский политехнический институт, Ленинградский политехнический институт, Киевский политехнический институт, Куйбышевский индустриальный институт, Днепропетровский химико-технологический институт, Казанский химико-технологический институт, Казанский авиационный институт, Физико-химический институт им. Карпова, Трубный институт, НИИ медицинского инструмента и оборудования, НИИ легкого и текстильного машиностроения, НИИХиммаш, Горьковский автозавод, Автозавод им. Лихачева, Чистопольский часовой завод и многие другие.

Совещание проводилось по плану работ координационной комиссии по проблеме „Теория электрохимических процессов и ее применение к химическим источникам тока и электроосаждению металлов“ и имело своей основной задачей обсуждение дискуссионных вопросов.

Настоящий сборник содержит представленные на совещание доклады и основные материалы дискуссии. Наряду с теоретическими вопросами в докладах и дискуссии освещены также и некоторые вопросы технологического характера, имеющие значение для развития и производственного освоения метода электролитической полировки металлов.

ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО ПРИ ОТКРЫТИИ СОВЕЩАНИЯ

Академик А. Е. Арбузов

Дорогие товарищи!

Сегодня открывается совещание по механизму электролитической полировки металлов, созданное Казанским филиалом Академии наук СССР в соответствии с планом работ координационной комиссии по проблеме „Теория электрохимических процессов и ее применение к химическим источникам тока и электроосаждению металлов“.

От имени Президиума Казанского филиала АН СССР и его Химического института я приветствую глубокоуважаемого председателя координационной комиссии академика Александра Наумовича Фрумкина и всех наших дорогих гостей, прибывших для участия в работе совещания.

С чувством большого удовлетворения я должен отметить, что организация совещания, посвященного, казалось бы, достаточно узкой научной проблеме, вызвала такой широкий отклик среди ученых. На нашем совещании присутствуют ученые и инженеры из 35 различных организаций 15 городов СССР.

Электролитическая полировка металлов является чрезвычайно перспективным методом металлообработки. Результаты просты и наглядны для каждого, не являющегося даже в какой-либо мере специалистом в данной области. Однако, как нам хорошо известно по опыту работ сотрудников нашего филиала, уделяющих развитию и пропаганде этого метода много внимания, практическое использование метода в лабораторной и производственной практике все еще не отвечает его широким возможностям. Особенно следует подчеркнуть, что несмотря на открытие этого метода у нас в России еще в 1911 году, несмотря на широкие плодотворные исследования советских химиков в этой области в последние годы, в отношении практического использования его мы все еще отстаем от заграницы. Зарубежная периодическая печать публикует многие патенты, где говорится о новых областях применения метода электрополировки. У нас число авторских заявок и авторских свидетельств, опубликованных в последнее время, весьма незначительно.

Конечно, и мы не стоим на месте. Конечно, и у нас появляются новые весьма ценные предложения, и о некоторых из них мы услышим на настоящем совещании.

Насколько можно судить, в теоретическом отношении исследования советских ученых, в том числе и ученых Казанского филиала, продвинулись достаточно далеко. Но, к сожалению, и здесь, по сравнению с заграницей, исследования в широком масштабе тормозятся целым рядом причин, связанных прежде всего с аппаратурно-методическими возможностями в этом направлении.

Что касается оценки теоретических исследований, то здесь требуется широкое дискуссионное обсуждение многих вопросов, чему и призвано служить настоящее совещание.

Мне особенно приятно отметить, что данное совещание по теоретическим вопросам, связанным с перспективами внедрения в промышленность нового важного технологического процесса, проводится в Казани, городе славных химических традиций, городе, где широко развита химическая и металлообрабатывающая промышленность.

В работе совещания принимают участие работники заводов нашей Татарской Советской Республики, работники казанских высших учебных заведений и научных учреждений. Объединенные усилия ученых и инженеров, прибывших на настоящее совещание из других городов, ученых и инженеров нашего города и республики должны обеспечить продуктивную работу совещания.

В настоящее время мы переживаем переходный момент в организации управления и руководства промышленностью и наукой в соответствии с законом, принятым на VII сессии Верховного Совета СССР. Этот переходный момент огромного исторического значения имеет своей основной задачей приближение всего руководства, в том числе и руководства наукой, к производству. Одной из форм такого приближения и является тесное деловое общение научных учреждений с представителями производственных организаций, каковым по существу является наше совещание.

В заключение моего краткого приветственного слова желаю всем участникам совещания успешной и плодотворной работы.

Разрешите совещание по механизму электролитической полировки металлов считать открытым.

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Академик А. Н. Фрумкин

Выбор Казани в качестве места для проведения совещания по электролитической полировке не является случайностью, так как в Казанском филиале Академии наук была проделана под руководством профессора Г. С. Воздвиженского значительная работа по исследованию этого процесса и достигнуты успехи по его внедрению в промышленность.

Выбор этот имеет и другое — историческое — оправдание: Казань славна своими традициями в области химии. Когда мы о них говорим, то в первую очередь, естественно, имеем в виду достижения в области органической химии. Достоинейшим продолжателем этих традиций является председатель сегодняшнего собрания А. Е. Арбузов.

Я хотел бы, однако, напомнить собравшимся, что Казань имеет славное, хотя и менее широко известное, прошлое и в области электрохимии. Уже 104 года тому назад здесь появился труд профессора физики Казанского университета А. С. Савельева „О гальванической проводимости жидкостей“, затрагивающий вопросы, к которым нам придется неоднократно возвращаться по ходу настоящего совещания.

Позже профессором физики в Казани был Р. А. Колли, один из первых и впервые у нас поставивший вопрос об экспериментальном определении емкости электрода. Этот вопрос имеет непосредственное отношение к теме настоящего совещания.

Наконец, в той же Казани профессор физики Н. П. Слугинов впервые указал на защитные свойства окисных пленок, получаемых при анодной поляризации алюминия. Работа Н. П. Слугинова уже совсем близко подходит к интересующей нас проблеме. Таким образом, вы видите, что истоки казанских работ в области электрополировки можно проследить в течение всей второй половины прошлого столетия.

Проблема электрополировки имеет большое практическое значение, поскольку электрополировка позволяет заменить более дорогие и требующие значительного времени механические операции более простыми электрохимическими. Она является, однако, весьма сложной с теоретической точки зрения, и до сих пор, как мне кажется, не существует исчерпывающей теории этого процесса. Одной из причин недостаточного продвижения в этой области является, вероятно, то обстоятельство, что занимавшиеся теорией электрополировки авторы, как правило, пытались объяснить все сложные явления, учитывая только какой-либо один из факторов, играющих роль при проведении этого процесса. В действительности мы встре-

чаемся здесь с сочетанием целого ряда факторов, и только при их одновременном учете, я думаю, может быть построена достаточно полная теория. Факторы, влияющие на процесс электрополировки, не раз упоминались в литературе, и их нетрудно перечислить. Это диффузия и конвективная диффузия в приэлектродном слое в условиях анодной поляризации, образование окисных пленок, причем могут иметь значение как их защитные и коллоидно-химические свойства, так и движение ионов через эти пленки под действием электрического поля, далее, механизм и кинетика самого анодного процесса на электроде. Большое значение имеет, наконец, учет топографических особенностей поверхности металла и его кристаллической структуры.

Таким образом, мы здесь встречаемся с сочетанием ряда сложных явлений, и для того, чтобы в них разобраться, необходимо как глубокое теоретическое рассмотрение вопроса, так и комплексное применение большого числа экспериментальных методов. Широкое обсуждение вопроса на настоящем совещании, на котором представлены различные точки зрения, должно быть поэтому очень полезным для продвижения в этой интересной области.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ПАССИВИРОВАНИЯ

Я. М. Колотыркин

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Широкое промышленное использование метода электролитической полировки металлов стимулировало появление большого числа работ, посвященных выяснению механизма этого явления. Несмотря на это, однако, в настоящее время еще не установилась единая точка зрения на механизм электрополировки. В работах одних исследователей [1] выравнивание металлической поверхности связывается с энергетической неравноценностью различных ее участков. При этом предполагается, что в условиях электрополировки происходит преимущественное растворение тех микро- и макроучастков, которые обладают повышенным запасом энергии. В работах других исследователей [2] явление электрополировки связывается с образованием у поверхности металла вязкой жидкой пленки, возникающей в результате насыщения приэлектродной части раствора продуктами анодного растворения. Высказывается также точка зрения, согласно которой выравнивание поверхности анода при электрополировке обуславливается или локальной пассивацией металлической поверхности [3], или преимущественным разрядом анионов электролита на отдельных ее участках [4].

Противоречивость этих представлений свидетельствует, в первую очередь, о недостаточной изученности кинетики и механизма процессов, протекающих на границе раздела металл — раствор в условиях электрополировки, практическое осуществление которой связано с некоторыми специфическими особенностями. Одна из таких особенностей состоит в том, что при наложении на электрод анодного тока высокой плотности его потенциал меняется в широком интервале значений, при прохождении которого кинетика и механизм анодного растворения могут претерпевать существенное изменение.

В связи с этим представляется интересным последовательно рассмотреть электрохимическое поведение металлов и механизм их растворения в широкой области поляризаций, соответствующей изменению электродного потенциала в процессе электрополировки. Такое рассмотрение можно частично провести, используя данные, полученные нами при исследовании механизма пассивации и природы пассивного состояния некоторых металлов [5—7]. В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию

в этой области. Несмотря на это, однако, в настоящее время имеется очень мало данных о характере зависимости скорости растворения металла от потенциала в области пассивации, о поляризационных границах этой области и изменении этих границ с изменением природы металла и состава раствора. Вместе с тем, установление таких характеристик представляет значительный интерес не только для правильной оценки коррозионных свойств каждого металла в отдельности, но также и для понимания механизма пассивации и природы пассивного состояния.

Для исследования электрохимического поведения металлов широкое применение нашел метод кривых заряжения, а также обычный метод снятия поляризационных кривых, заключающийся в измерении потенциала электрода при последовательном увеличении плотности тока. В предыдущих наших работах было указано [5, 6], что данные, полученные при помощи этих методов, дают ограниченную информацию об электрохимическом поведении металлов в области пассивации.

В связи с этим в наших работах был использован потенциостатический метод снятия поляризационных кривых, существо которого заключается в том, что при каждом заданном значении потенциала электрод выдерживается до установления стационарной плотности тока или, что одно и то же, стационарной скорости растворения.

При помощи такого метода было исследовано электрохимическое поведение хрома, никеля и нержавеющей стали типа 18-8 в широкой области поляризации, включающей область анодного пассивирования этих металлов. Опыты проводились в растворах серной кислоты с электродами, предварительно активированными продолжительной катодной поляризацией. После такого активирования катодный ток выключался, и определялись величина стационарного потенциала и скорость саморастворения активного электрода. Затем наложением анодного тока потенциал электрода смещался до значения, лежащего на 100 мВ положительнее стационарного. Это значение сохранялось затем до тех пор, пока плотность тока, необходимая для его поддержания, не достигала постоянного значения. После этого устанавливалось новое значение потенциала, лежащее на 100 мВ положительнее предшествующего и т. д.

Опыты проводились при комнатной температуре в атмосфере азота, тщательно очищенного от следов кислорода.

Типичная кривая, выражающая результаты анодной поляризации хрома в области пассивации, приведена на рис. 1. Пунктирные линии характеризуют скачкообразное изменение плотности тока в момент перехода от одного значения потенциала к другому. Каждая сплошная кривая, заключенная между двумя соседними пунктирами, характеризует кинетику изменения тока во времени при постоянном потенциале. Аналогичные результаты были получены также и для других исследованных металлов.

Как видно из приведенных данных, каждому потенциалу, лежащему в области пассивации, соответствует определенная, характерная для него, устойчивая скорость растворения металла и, следовательно, определенная степень запассивированности его поверхности. Таким образом, запассивированному металлу не соответствует какое-то одно состояние поверхности; состояние это является закономерной функцией потенциала.

На основании полученных таким методом данных были построены кривые, выражающие зависимость устойчивой скорости растворения хрома от потенциала. Одна из таких кривых, относящаяся к раствору 1,0 н. H_2SO_4 , приведена на рис. 2 (кривая ABCDE).

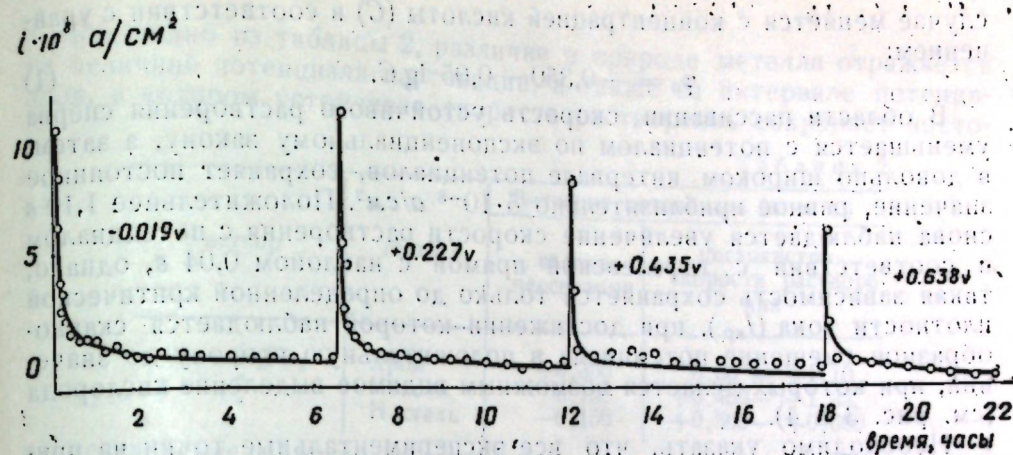


Рис. 1. Изменение плотности анодного тока во время пассивации хрома в растворе 1,0 н. H_2SO_4 при различных потенциалах.

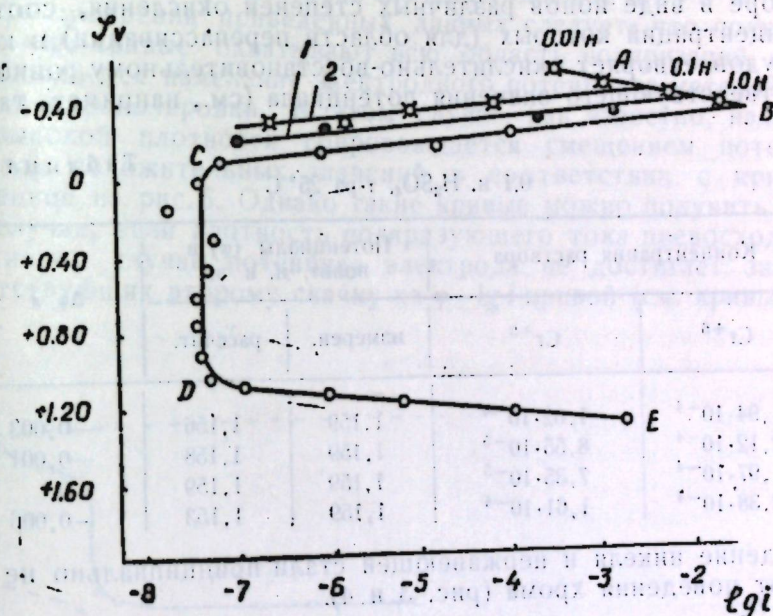


Рис. 2. Зависимость устойчивой скорости растворения хрома в растворах H_2SO_4 от потенциала.
ABCDE — 1,0 н. H_2SO_4 ; 1 — 0,1 н. H_2SO_4 ; 2 — 0,01 н. H_2SO_4 .

В области поляризации, предшествующей пассивации, зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала выражается обычной тафелевской прямой с наклоном 0,06—0,07 в (участок кривой AB), которая проходит также через точки, отвечающие скоростям самопроизвольного растворения и стационарным потенциалам активного хрома в 0,1 и 0,01 н. растворах H_2SO_4 . Это означает, что в рассматриваемом случае зависимость скорости растворения активного хрома от потенциала в растворах с различными pH выражается одной и той же кинетической кривой. В этом отношении поведение хрома аналогично поведению никеля, исследованного в работе Я. М. Колодыркина и А. Н. Фрумкина [8].

Как видно из рисунка, такая зависимость сохраняется только до достижения потенциала пассивации (φ_n), величина которого в данном

случае меняется с концентрацией кислоты (C) в соответствии с уравнением:

$$\varphi_n = -0,350 - 0,05 \lg C. \quad (1)$$

В области пассивации скорость устойчивого растворения сперва уменьшается с потенциалом по экспоненциальному закону, а затем, в довольно широком интервале потенциалов, сохраняет постоянное значение, равное приблизительно $5 \cdot 10^{-8} \text{ а/см}^2$. Положительнее $1,10 \text{ в}$ снова наблюдается увеличение скорости растворения с потенциалом в соответствии с тафелевской прямой с наклоном $0,04 \text{ в}$, однако, такая зависимость сохраняется только до определенной критической плотности тока ($I_{кр}$), при достижении которой наблюдается скачкообразное смещение потенциала в положительную сторону до значений, при которых делается возможным видимое выделение кислорода (см. рис. 3 и 4).

Необходимо указать, что все экспериментальные точки на приведенной кривой (рис. 2) были проверены нами независимым методом, т. е. по анализу раствора на продукты растворения металла. Как показали результаты анализа, продукты растворения хрома находятся в растворе в виде ионов различных степеней окисления, соотношение концентраций которых (для области перепассивации) в каждом случае удовлетворяет окислительно-восстановительному равновесию для соответствующего значения потенциала (см., например, табл. 1).

0,1 н. H_2SO_4 , т-ра 25°C

Таблица 1.

Концентрация раствора		Потенциалы (φ) в вольт, н. в. э.		$\Delta \varphi, \text{ в}$
Cr^{+6}	Cr^{+3}	измерен.	рассчит.	
$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	1,159	1,156	-0,003
$2,12 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-5}$	1,159	1,158	-0,001
$1,97 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-5}$	1,159	1,159	0
$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	1,159	1,153	-0,006

Поведение никеля и нержавеющей стали принципиально не отличается от поведения хрома (рис. 3 и 4).

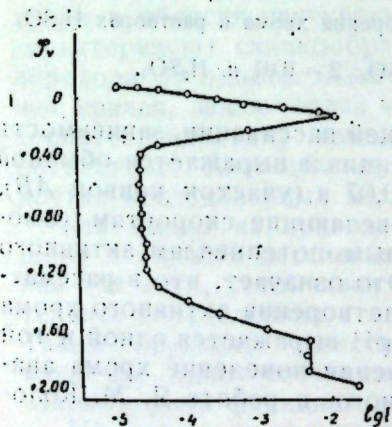


Рис. 3. Зависимость устойчивой скорости растворения никеля от потенциала в 1,0 н. H_2SO_4 .

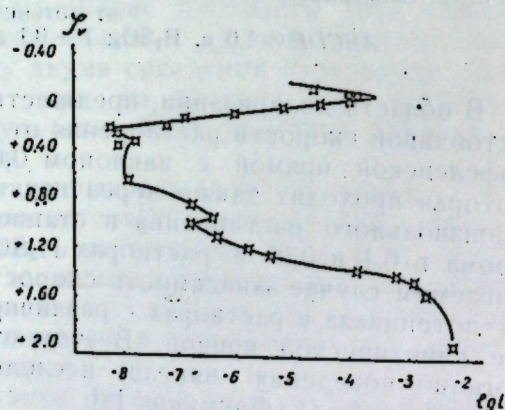


Рис. 4. Зависимость устойчивой скорости растворения нержавеющей стали от потенциала в 1,0 н. H_2SO_4 .

Как видно из таблицы 2, различие в природе металла отражается на величине потенциала пассивации, а также на интервале потенциалов, в котором устойчивая скорость растворения сохраняет посто-

Таблица 2

Раствор	Металл	Значение потенциала (н. в. э.)	
		начало пассивации	постоянство скорости растворения
1,0 н. H_2SO_4	Хром	-0,350	0,00 — +1,10
	Никель	0,150	+0,430 — +1,35
	Н. сталь	-0,150	+0,300 — +0,600

янное значение. Плотность тока, при которой наблюдается перелом потенциала, предшествующий выделению кислорода, практически не зависит от природы металла. В растворе 1,0 н. H_2SO_4 величина этой плотности во всех случаях имела значение, близкое к $3-5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$.

Из рассмотрения приведенных данных следует, что полученные нами $\varphi - \lg i$ -кривые охватывают всю область поляризаций, в которой наблюдается изменение электродного потенциала металла в процессе электрополировки. В этом случае, как известно, наложение тока высокой плотности сопровождается смещением потенциала в сторону положительных значений в соответствии с кривой 3, приведенной на рис. 5. Однако такие кривые можно получить только в том случае, если плотность поляризующего тока превосходит $I_{кр}$, в противном случае потенциал электрода не достигает значений, соответствующих второму скачку на $\varphi - \lg i$ -кривой (см. кривые 1 и 2, рис. 5).

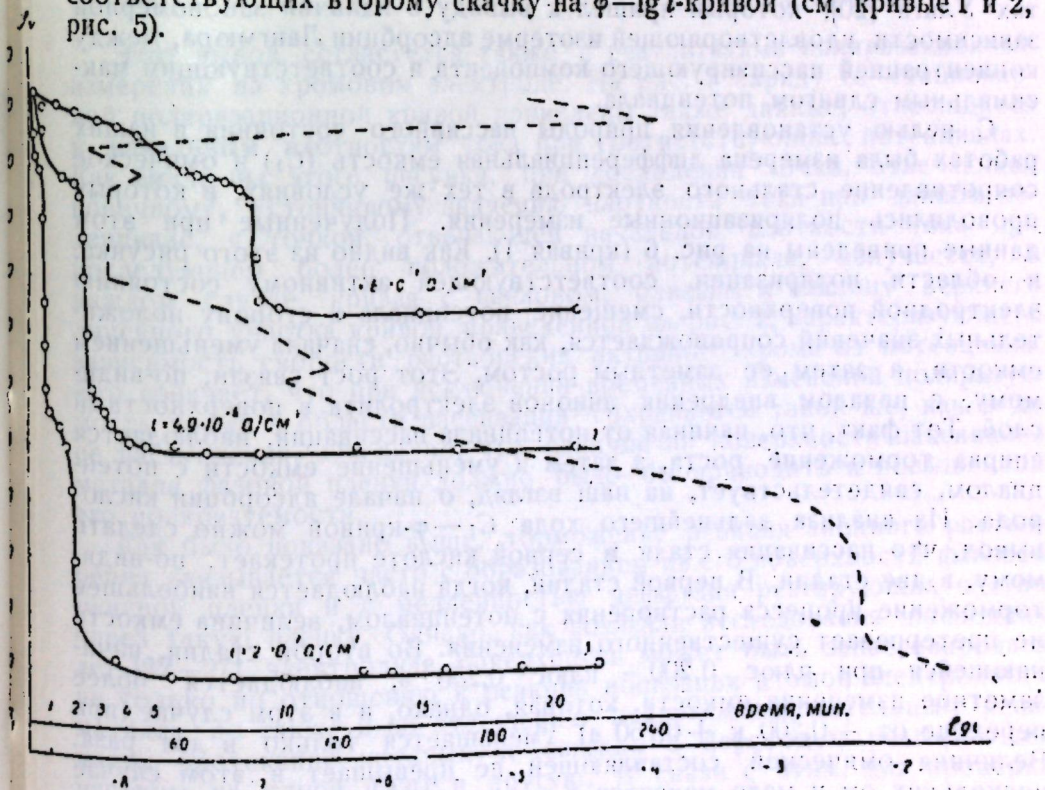


Рис. 5. Изменение потенциала стального электрода по времени при различных плотностях поляризующего анодного тока (раствор 1,0 н. H_2SO_4). 1 — $6 \cdot 10^{-8} \text{ а/см}^2$; 2 — $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$ (верхняя шкала времени). Пунктиром дана стационарная кривая, приведенная на рис. 4.

Перейдем далее к рассмотрению механизма пассивации и растворения металла в различных областях поляризации.

В настоящее время существуют две основные точки зрения на механизм пассивации и природу пассивного состояния металлов. Согласно одной из них торможение реакции растворения металла наступает в результате образования на его поверхности фазовой окисной пленки, а согласно другой — пассивация является результатом образования на металлической поверхности адсорбированных слоев кислорода или кислородсодержащих соединений.

Представление о фазовой природе пассивирующего слоя в последние годы, применительно к пассивации железа в растворах различного состава, было развито в работах Бонхоффера и его учеников [9—14]. По мнению этих авторов, появление пассивирующей пленки приводит к изменению природы коррозионного процесса: протекающий на активной поверхности нормальный коррозионный процесс ионизации атомов металла и выделения эквивалентного количества водорода прекращается и вместо этого происходит заметно более медленное растворение окисного слоя в электролите.

Представление об адсорбционном механизме пассивации было развито в работах Б. В. Эршлера [15] и Б. Н. Кабанова [16—19] с сотрудниками. По мнению Б. В. Эршлера, исследовавшего анодное растворение платины в кислых растворах, торможение анодной реакции является результатом изменения электрических свойств границы раздела металл — раствор и, в частности, результатом изменения характера распределения потенциала на этой границе, вызываемого адсорбцией кислорода. Представление об адсорбционной природе пассивирующего слоя в последнее время развивается также в работах Улига [20], который пришел к выводу о наличии закономерной зависимости, удовлетворяющей изотерме адсорбции Лангмюра, между концентрацией пассивирующего компонента и соответствующим максимальным сдвигом потенциала.

С целью установления природы пассивного состояния в наших работах была измерена дифференциальная емкость (C_1) и омическое сопротивление стального электрода в тех же условиях, в которых проводились поляризационные измерения. Полученные при этом данные приведены на рис. 6 (кривая 1). Как видно из этого рисунка, в области поляризации, соответствующей активному состоянию электродной поверхности, смещение потенциала в сторону положительных значений сопровождается, как обычно, сначала уменьшением емкости, а затем ее заметным ростом. Этот рост связан, по-видимому, с началом внедрения анионов электролита в поверхностный слой. Тот факт, что, начиная от потенциала пассивации, наблюдается сперва торможение роста, а затем и уменьшение емкости с потенциалом, свидетельствует, на наш взгляд, о начале адсорбции кислорода. Из анализа дальнейшего хода C_1 — φ -кривой можно сделать вывод, что пассивация стали в серной кислоте протекает, по-видимому, в две стадии. В первой стадии, когда наблюдается наибольшее торможение процесса растворения с потенциалом, величина емкости не претерпевает существенного изменения. Во второй стадии, начинающейся при плюс 0,200 — плюс 0,250 в, наблюдается более заметное изменение емкости, которая, однако, и в этом случае (при переходе от +0,200 к +0,750 в) уменьшается только в два раза. Величина омической составляющей не превышает в этом случае нескольких ом и мало меняется с потенциалом.

Найденные величины емкости и сопротивления, так же как и изменения их с потенциалом, свидетельствуют о том, что пассивация стали не сопровождается образованием на ее поверхности фазовой

пленки, появление которой должно было бы приводить к более заметному изменению как емкости, так и сопротивления. Этот вывод согласуется с наблюдаемым сходством C_1 — φ -кривой, полученной на стальном электроде, с соответствующей кривой, полученной в аналогичных условиях на платине [21], для которой, как известно, отсутствие фазовых пленок в исследованной области поляризаций является твердо установленным фактом (рис. 6, кривая 2).

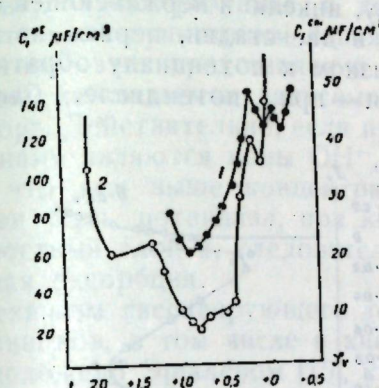


Рис. 6. Дифференциальная емкость стального (кривая 1) и платинового (кривая 2) электродов в 1,0 н. H_2SO_4 .

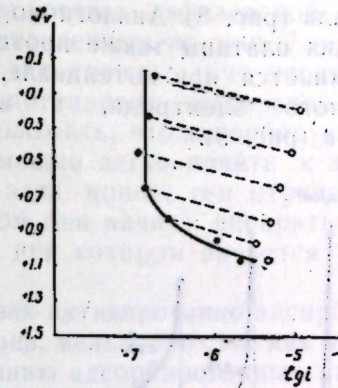


Рис. 7. Поляризуемость хромового электрода в области пассивации. (1) — устойчивые плотности тока, (2) — начальные значения плотностей тока, измеренные в первый момент после перехода к данному потенциалу от предшествующего более отрицательного значения.

Этот вывод согласуется также с результатами поляризационных измерений на хромовом электроде. На рис. 7 наряду со стационарной поляризационной кривой приведены также данные, относящиеся к начальным плотностям тока при соответствующих потенциалах. Как видно из этого рисунка, при соединении точки, отвечающей конечному, устойчивому значению плотности тока при данном потенциале, с точкой, отвечающей начальной плотности тока при последующем более положительном потенциале, получается, в каждом случае, кривая с наклоном, близким к наклону верхнего линейного участка кривой, приведенной на рис. 2, характеризующего зависимость скорости растворения активного хрома от потенциала. Это означает, что при исключении временных изменений поляризуемости хрома в области пассивации сохраняется такой же, как и до ее наступления. Очевидно, что наличие на поверхности пассивного металла фазовой пленки должно было бы приводить к повышению его поляризуемости.

Как было показано выше, торможение реакции анодного растворения связывается часто с образованием на его поверхности фазовой окисной пленки и с медленностью диффузии реагирующих частиц через такую пленку. Однако, как показали исследования последних лет [22—27], электродная поверхность может быть запассивирована не только по отношению к реакции ионизации атомов электродного металла, но также и по отношению к другим окислительным реакциям, протекание которых не связано с переходом реагирующей частицы из одной фазы в другую. В связи с этим, для проверки правильности сделанных нами выводов, представлялось интересным сопоставить электрохимическое поведение металлов при пассивации их поверхностей по отношению к различным электродным реакциям.

В нашей работе было исследовано электрохимическое поведение платины при пассивации ее поверхности по отношению к реакции ионизации водорода. Сопоставление полученных при этом результатов с результатами¹, полученными на хrome, никеле и нержавеющей стали, показывает заметное сходство в электрохимическом поведении этих металлов в области пассивации. Как и для других металлов, устойчивая скорость ионизации водорода и степень запассивированности платины по отношению к этой реакции является функцией потенциала (рис. 8). Аналогично хрому, никелю и нержавеющей стали пассивация платины также протекает в две стадии, первая из которых начинается при потенциале, близком к потенциалу обратного водородного электрода, а вторая — при потенциале, близком к $+0,8$ в (рис. 9).

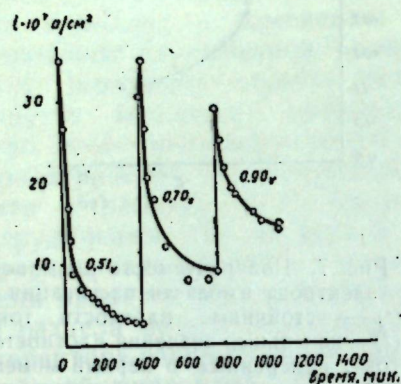


Рис. 8. Изменение плотности анодного тока во время пассивации платины по отношению к реакции ионизации водорода (1,0 н. H_2SO_4)

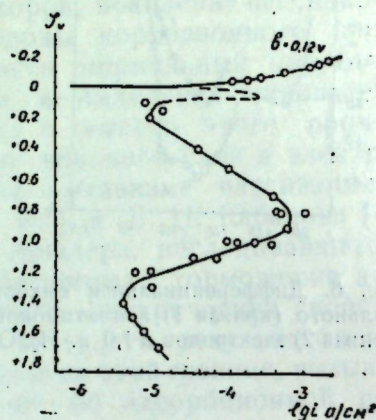


Рис. 9. Зависимость устойчивой скорости ионизации водорода на платине от потенциала (раствор 1,0 н. H_2SO_4)

Такое сходство свидетельствует, на наш взгляд, о сходном механизме пассивации рассматриваемых металлов. Согласно данным, имеющимся в литературе, пассивация платины по отношению к реакции ионизации водорода может быть объяснена активированной адсорбцией на ее поверхности компонентов раствора и, в частности, анионов электролита и кислорода воды [24, 28, 29]. Как показали исследования последних лет, такая адсорбция оказывает заметное влияние не только на реакцию ионизации водорода, но и на реакцию его выделения. Исследование, проведенное в последние годы в нашей лаборатории [30—32], показало, что активированная адсорбция анионов может приводить, в зависимости от условий, как к повышению, так и к понижению перенапряжения этой реакции.

Учитывая изложенное выше, можно сделать вывод, что пассивация исследованных нами металлов является частным случаем широко распространенного явления — изменения кинетики электродной реакции в результате изменения состояния электродной поверхности со временем и потенциалом, вызываемого, в свою очередь, адсорбционно-химическим взаимодействием поверхностных атомов металла с компонентами раствора и продуктами реакции. В рассматриваемых нами случаях кинетическое торможение анодной реакции наступает, по-видимому, в результате активированной адсорбции кислорода воды.

Следует предположить, что на поверхности металла в области пассивации могут протекать два независимых процесса: электрохи-

мический процесс перехода атомов металла в ионы низкой степени окисления и процесс активированной адсорбции кислорода воды (или ионов OH^-), причем степень заполнения поверхности адсорбированными частицами и прочность связи этих частиц с поверхностными атомами металла является функцией потенциала, повышаясь по мере смещения последнего в сторону положительных значений. Каждому потенциалу, лежащему в этой области значений, соответствует определенная, характерная для него, величина перенапряжения анодной реакции, характеризуемая в каждом случае тафелевской прямой, параллельной пунктирным линиям, приведенным на рис. 7.

В свете этих представлений находит сравнительно простое объяснение наблюдаемая зависимость потенциала пассивации от pH раствора. Действительно, если предположить, что адсорбирующимися частицами являются ионы OH^- , то можно легко прийти к заключению, что чем выше концентрация этих ионов, тем отрицательнее должен быть потенциал, при котором они начнут внедряться в поверхностный слой и, следовательно, при котором начнется пассивирующая адсорбция.

Механизм пассивирующего действия активированно-адсорбированных анионов, в том числе и кислорода, нельзя свести, как это было предположено Эршлером [15], к влиянию адсорбированных частиц на электрические свойства границы раздела металл — раствор и, в частности, на характер распределения потенциала на этой границе. При этом трудно было бы объяснить, почему в одном случае такая адсорбция приводит к пассивации поверхности, а в другом случае — к ее активации.

При объяснении механизма такого действия необходимо, в первую очередь, учитывать возможность изменения энергетического состояния реагирующей частицы на поверхности электрода и в объеме раствора. На основании общих соображений можно ожидать, что адсорбция поверхностным атомом металла кислорода воды или аниона электролита должна приводить к ослаблению связи этого атома с кристаллической решеткой, что, в свою очередь, облегчит переход его в виде иона в раствор. Схематически это можно представить перемещением кривой потенциальной энергии такого атома на поверхности из положения 2 в положение 2' (рис. 10). Если бы этот эффект был единственным, то активированная адсорбция во всех случаях приводила бы к увеличению скорости анодной реакции. Однако в настоящее время известны случаи, когда не только адсорбция кислорода, но и адсорбция анионов приводит к торможению реакции растворения металла.

Очевидно, таким образом, для объяснения повышения перенапряжения анодной реакции при активированной адсорбции анионов или кислорода недостаточно учитывать только изменение энергетического состояния реагирующей частицы на поверхности электрода; необходимо также учесть возможность изменения энергетического состояния образующегося иона в растворе. Очевидно, что пассивация наступает в том случае, когда активированная адсорбция кислорода приводит к образованию новой реагирующей частицы¹ в виде по-

¹ В свете этих представлений пассивирующую адсорбцию кислорода можно рассматривать как начало образования высшего кислородного соединения металла за счет возникновения ковалентных связей между поверхностным атомом и кислородом воды. Однако, при потенциалах, лежащих отрицательнее потенциала перепассивации, прочность этой связи значительно уступает прочности соответствующей связи в индивидуальном соединении. По мере смещения потенциала в сторону положительных значений происходит упрочнение адсорбционной связи $\text{Me}-\text{O}$.

верхностного комплекса типа MeO_n^{-2n} , для которого кривая потенциальной энергии в растворе (рис. 10, кривая 1') расположена несколько выше соответствующей кривой для простого иона (кривая 1). Физически это означает, что ион, образующийся в результате перехода такого комплекса в раствор, обладает меньшей энергией гидратации, чем обычный ион. Очевидно, что если энергия активации реакции ионизации такого комплекса, характеризуемая высотой потенциального барьера a_3 , значительно превышает энергию активации реакции ионизации простого атома (потенциальный барьер a_1), то растворение металла может протекать преимущественно за счет поверхностных атомов, не вступивших в адсорбционное взаимодействие с раствором. Кинетика такой реакции может быть выражена следующим уравнением:

$$i = kC'e^{\frac{\beta_2 F}{RT} \varphi}, \quad (2)$$

где C' — количество атомов на поверхности металла. В отсутствие специфической адсорбции величина C' может быть принята постоян-

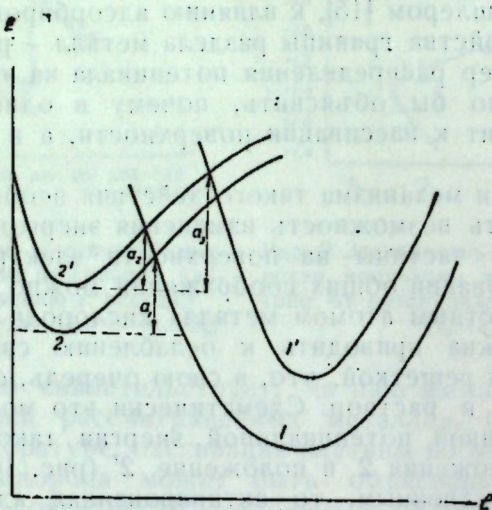


Рис. 10. Кривые потенциальной энергии реагирующей частицы на поверхности электрода (2 и 2') и в объеме раствора (1 и 1') в отсутствие (1 и 2) и при наличии (1' и 2') пассивирующей адсорбции.

ной. Однако при наложении такой адсорбции эта величина должна меняться с потенциалом. Если предположить, что это изменение следует экспоненциальному закону

$$C' = C'_0 e^{\frac{-\beta_2 F}{RT} \varphi}, \quad (3)$$

то зависимость устойчивой скорости растворения от потенциала может быть выражена уравнением:

$$I_{ст} = k'e^{\frac{(\beta_1 - \beta_2) F}{RT} \varphi}. \quad (4)$$

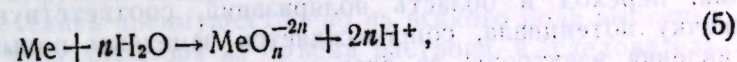
Как видно из этого уравнения, в зависимости от соотношения между постоянными β_1 и β_2 , смещение потенциала в сторону положительных значений может сопровождаться как повышением, так и понижением скорости растворения. Очевидно, что на первой стадии пассивации нормальный рост скорости растворения с потенциалом не успевает за торможением этой реакции, вызываемым изменением состояния поверхности ($\beta_2 > \beta_1$). На второй стадии — нормальный рост скорости растворения и ее торможение с потенциалом компенсируют друг друга ($\beta_1 = \beta_2$), что обеспечивает независимость устойчивой скорости растворения от потенциала в сравнительно широкой области поляризации.

Как видно из приведенных нами данных, торможение процесса растворения со временем и потенциалом продолжается только до достижения определенного потенциала (потенциал перенапряжения), положительнее которого осуществление этого процесса становится возможным через другую электродную реакцию.

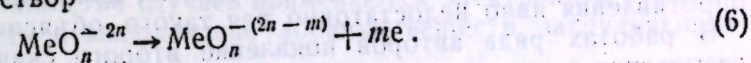
Для выяснения механизма растворения хрома в области перепассивации нами была исследована зависимость скорости протекающей в этом случае реакции от pH раствора. При этом оказалось, что уменьшение концентрации кислоты приводит к закономерному повышению скорости растворения металла. Зависимость потенциала, отвечающего одной и той же скорости растворения, от pH раствора характеризуется прямой с наклоном $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pH}}\right)_i$, равным 0,063 в. Такой

зависимости удовлетворяют также данные, полученные в 0,1 н. NaOH.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что растворение хрома в области перепассивации осуществляется через реакцию непосредственного перехода хрома в ионы хромата. Образование таких ионов осуществляется, по-видимому, в несколько стадий, первой из которых является активированная адсорбция кислорода воды, приводящая к образованию поверхностного комплекса



которая сменяется затем электрохимической стадией перехода этого комплекса в раствор



Таким образом, при достижении определенного потенциала химическая и электрохимическая реакции, протекавшие до этого независимо друг от друга, делаются последовательными стадиями одного и того же процесса — растворения металла с образованием комплексных ионов.

Для понимания механизма электролитической полировки существенный интерес представляет рассмотрение природы второго скачка потенциала, предшествующего переходу в область видимого выделения кислорода. Судя по имеющимся данным, достижение этой области потенциалов является необходимым условием осуществления электрополировки. На это, в частности, указывают результаты, приведенные в работах К. П. Баташева [33] и В. А. Дмитриева [34].

Как было указано выше, наблюдавшееся в этом случае в работах ряда исследователей скачкообразное изменение потенциала связывается с образованием у электродной поверхности вязкой жидкой пленки, обладающей большим сопротивлением. Возникновение такой пленки связывается, в свою очередь, с насыщением приэлектродной части раствора продуктами анодного растворения. Так, например,

Стефенсон и Бартлет [35] показали, что появление второго скачка потенциала и повышение сопротивления системы совпадает по времени с моментом полного покрытия электродной поверхности продуктами анодного растворения.

Для оценки правильности такого предположения интересными также являются результаты, полученные в работе Дмитриева [34], который исследовал поведение потенциала неполяризуемой медной проволоки, вмонтированной в поляризуемую медную пластину таким образом, что ее торец находился на уровне поверхности поляризованного электрода. Как показали эти опыты, поляризация медной пластины анодным током высокой плотности сопровождается изменением потенциала такого индикаторного электрода, которое, однако, продолжается только до момента достижения второго скачка потенциала; дальнейшее изменение потенциала поляризуемого электрода не сопровождается изменением потенциала проволоки. Если принять, что потенциал индикаторного электрода в этих опытах является обратимым по отношению к ионам меди в приэлектродном слое раствора, то легко можно показать, что наблюдаемое изменение этого потенциала, достигавшее 80 мВ, соответствует повышению концентрации (или, точнее, активности) ионов меди в указанном слое по сравнению с исходной почти в 500 раз.

Как видно из приведенных нами данных, при использовании стационарного метода снятия поляризационных кривых второй скачок потенциала наблюдается при относительно высоких плотностях тока, которым должны соответствовать сравнительно большие концентрации продуктов анодного растворения у электродной поверхности. Однако повышение этой концентрации само по себе еще недостаточно для объяснения наблюдаемого при этом скачкообразного изменения потенциала. Такое изменение может быть вызвано или скачкообразным повышением сопротивления приэлектродного слоя или изменением кинетики электродной реакции. Согласно имеющимся в литературе данным, согласующимся с результатами наших измерений, переход в область поляризаций, соответствующую второму скачку потенциала, сопровождается заметным повышением сопротивления электрода, за счет которого в ряде случаев можно, по-видимому, объяснить наблюдаемый сдвиг потенциала в положительную сторону. В некоторых случаях, однако, изменение переходного сопротивления явно недостаточно для такого объяснения.

В работах ряда авторов появление второго скачка потенциала связывается с переходом процесса анодного растворения в область диффузионного контроля. При этом, однако, не уточняется, диффузией какого продукта обуславливается этот контроль. Судя, однако, по поведению потенциала, в этом случае диффузионное ограничение процесса нельзя непосредственно связать с медленностью диффузии продуктов анодного растворения от электрода в объем раствора. Известно, что диффузионные ограничения такого типа наблюдаются в тех случаях, когда приэлектродная концентрация продуктов растворения достигает такой величины, при которой скорость обратной реакции (осаждения ионов металла) делается сравнимой со скоростью прямой реакции, и потенциал электрода начинает вести себя как обратимый по отношению к собственным ионам в растворе. Учитывая закономерности диффузии ионов в этих условиях и используя известное уравнение Нернста, связывающее величину потенциала с концентрацией потенциалопределяющих ионов, можно показать, что зависимость потенциала от плотности тока в этом случае должна следовать уравнению:

$$\varphi = k'' + \frac{RT}{nF} \ln i,$$

которое по своей форме аналогично уравнению Тафеля для активационной поляризации, однако отличается от последнего по величине коэффициента b . Естественно, что такая зависимость может сохраняться только до тех пор, пока будет наблюдаться закономерный рост приэлектродной концентрации продуктов анодного растворения с плотностью тока. Пределом такого роста может явиться растворимость соли, образуемой ионом металла с одним из компонентов раствора. При образовании на поверхности электрода осадка такой соли приэлектродная концентрация потенциалопределяющих ионов достигнет постоянной величины. Дальнейшее повышение плотности тока может приводить только к увеличению количества твердой фазы и не должно сопровождаться изменением потенциала электрода, что проявится в появлении на поляризационной кривой площадки. Таким образом, переход процесса анодного растворения в область диффузионного контроля рассматриваемого типа не должен приводить к скачкообразному смещению потенциала в положительную сторону.

Очевидно, что такое изменение потенциала может наблюдаться в случае перехода процесса анодного растворения в область диффузионного контроля не по конечным, а по исходным продуктам. Как было показано выше для хрома, в области поляризаций, предшествующей второму скачку потенциала, растворение металлов осуществляется с образованием комплексных ионов металла с кислотом [реакции (5) и (6)] и, следовательно, связано с непосредственным участием в анодной реакции молекул H_2O . При этом условии торможение анодной реакции и появление предельного тока диффузии может быть связано с обеднением приэлектродной части раствора молекулами H_2O . Этот вывод имеет, по-видимому, существенное значение для понимания механизма электролитической полировки металлов. Действительно, если в области поляризаций, соответствующей второму скачку потенциала, анодная реакция лимитируется диффузией воды, то растворение металла в этом случае будет протекать преимущественно на всякого рода выступах, к которым облегчена диффузия из объема раствора, и, следовательно, должно приводить к выравниванию металлической поверхности. Этот вывод согласуется с тем фактом, что при электрополировке металлов в большинстве случаев применяются электролиты с малым содержанием воды и включающие добавки веществ, затрудняющих диффузию.

Учитывая изложенное, естественно предположить, что процесс электрополировки может иметь место также и в том случае, когда растворение осуществляется с образованием комплексных ионов металла с одним из анионов электролита. В этих условиях диффузионное ограничение процесса может быть вызвано медленностью диффузии указанных анионов к металлической поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воздвиженский Г. С. Труды совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, Москва, 1953 г., стр. 410.
2. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Можанова А. Г., Ржевская Е. В. ЖПХ, 29, 63 (1956).
3. Nancher K. L. Metallurgia, 49, 47 (1954).
4. Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов. Машгиз, 1947.
5. Баташев К. П. Труды Ленинградского политехнического института, 1953, 6, 98.
6. Brouillet, Erelboin. Rev. Metallurgie, 51, 693 (1954).
7. Колотыркин Я. М. и Княжева В. М. ЖФХ, 30, 1990 (1956).

6. Бунэ Н. Я. и Колотыркин Я. М. ДАН СССР, 111, 1050 (1956).
7. Княжева В. М. и Колотыркин Я. М. ДАН СССР, 114, 1265 (1957).
8. Колотыркин Я. М. и Фрумкин А. Н. ДАН СССР, 33, 446 (1941).
9. Bonhoeffer K. F., Brauer E., Langhammer G. Z. Elektrochem., 52, 29 (1948).
10. Bonhoeffer K. F., Vetter K. J. Z. Phys. Chem., 196, 127 (1950).
11. Bonhoeffer K. F., Franck U. F. Z. Elektrochem., 55, 180 (1951).
12. Vetter K. J. Z. Elektrochem., 55, 675 (1951); 56, 106 (1952); 59, 67 (1955); Z. Phys. Chem., 4, 165 (1955).
13. Franck U. F., Weil K. Z. Elektrochem., 56, 814 (1952).
14. Weil K. J., Bonhoeffer K. F. Z. Phys. Chem., 4, 175 (1955).
15. Эршлер Б. В. ДАН СССР, 37, 258, 262 (1942); ЖФХ, 14, 387 (1940); 18, 131 (1944).
16. Кабанов Б. Н. и Лейкис Д. Н. ЖФХ, 22, 995 (1946); ДАН СССР, 58, 1685 (1947).
17. Розенцвейг С. А. и Кабанов Б. Н. ЖФХ, 22, 613 (1948).
18. Ванюкова Л. В. и Кабанов Б. Н. ДАН СССР, 59, 917 (1948).
19. Лосев В. В. и Кабанов Б. Н. ЖФХ, 28, 824, 914 (1954).
20. Uhlig H. Ann. New York Akad. Science. 1954, Ap. 6, 843.
21. Борисова Т. И. и Веселовский В. И. ЖФХ, 27, 1195 (1953).
22. Айказян Э. А. и Федорова А. И. ДАН СССР, 86, 1137 (1952).
23. Wicke E., Weblus B. Z. Elektrochem., 56, 169 (1952).
24. Фрумкин А. Н., Айказян Э. А. ДАН СССР, 100, 315 (1955).
25. Розенталь К. И. и Веселовский В. И. ЖФХ, 31, 1555 (1957).
26. Becker M., Breiter M. Z. Elektrochem., 60, 1080 (1956).
27. Breiter M., Feige H., Knorr C. A. Z. Elektrochem., 60, 1089 (1956).
28. Шлыгин А. И., Фрумкин А. Н. Acta Physicochim. USSR, 3, 791 (1935); Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 773.
29. Эршлер Б. В. Acta Physicochim. USSR, 7, 327 (1937).
30. Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. ЖФХ, 25, 1355 (1951); 29, 1477 (1955).
31. Колотыркин Я. М. и Бунэ Н. Я. ЖФХ, 21, 581 (1947); 29, 435 (1955); ДАН СССР, 100, 195 (1955).
32. Медведева Л. А. и Колотыркин Я. М. ЖФХ, 31, 2668 (1957).
33. Баташев К. П. Труды Всесоюзного совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, Москва, 1953 г., стр. 414; Труды Ленинградского политехн. института, 1953, 6, 107.
34. Дмитриев В. А. ЖПХ, 27, 891 (1954).
35. Stephenson Lee, Bartlett J. H. J. Electrochem. Soc. 101, 571 (1954).

НЕКОТОРЫЕ ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

Г. С. Воздвиженский

Химический институт Казанского филиала Академии наук СССР

Электролитическая полировка металлов становится сейчас одним из распространенных методов лабораторного и технологического значения. Показателем этого служит наличие монографий, посвященных теории и практике метода и особенно большое число разнообразных по значению и содержанию статей и патентов на страницах общих и специальных журналов. Достаточно сказать, что только за 1956 год на страницах реферативных журналов отмечено более 200 публикаций.

Всеми признается теперь, что механизм электролитической полировки сложен и определяется многими и разнообразными факторами. Дальнейшее развитие и совершенствование метода требует четких представлений об основном механизме процесса. К сожалению, достаточной ясности и согласованности даже по главнейшим вопросам этого механизма еще нет. Они продолжают оставаться дискуссионными. Это, конечно, не является чем-то специфическим именно для электролитической полировки. Наука движется дискуссиями. В этих дискуссиях должна устанавливаться ясность и взаимное понимание. Наше совещание и призвано служить такому дискуссионному обсуждению.

В настоящее время все большее число исследователей склоняется к мысли, что определяющую роль в механизме электролитической полировки играют факторы, связанные с обрабатываемым металлом, с физико-химическими свойствами его поверхности. Это не означает, конечно, что исключается из рассмотрения роль электролита и происходящих в нем изменений, или роль режима процесса обработки. Как и во всяком электрохимическом процессе, эти слагающие его стороны не могут быть отделены или игнорированы. Но как и во всяком электрохимическом процессе, должны быть оценены и выдвинуты на соответствующее место лимитирующие факторы. Таким лимитирующим фактором в процессе электролитической полировки является структура металла, его электрохимическая неоднородность. Электрохимическая неоднородность исходной металлической поверхности определяется деталями ее кристаллической структуры. При анодной обработке эта неоднородность постепенно умень-

шается за счет растворения активных участков и за счет других процессов, сопровождающих обработку. В результате площади отдельных активных и пассивных участков изменяются, число их на единицу площади обрабатываемой поверхности увеличивается за счет "разработки" поверхности отдельных кристаллитов, разница в значениях активности у отдельных участков падает, и процесс переходит в стадию образования поверхности, состоящей из очень малых по глубине рельефа фигур растворения, к тому же со значительно искаженной геометрией, или, как принято говорить, в стадию образования электрополированной поверхности.

Некоторые исследователи склонны рассматривать описанный естественный процесс изменения масштабов электрохимической, а вместе с ней и геометрической неоднородности при закономерной электродекристаллизации металла как нечто противоположное ей по механизму [1]. Они рассматривают его как самостоятельный процесс подавления структурного травления, справедливо считая в то же время структурное травление специфическим признаком электродекристаллизационного процесса. Очевидно, что в результате такого подавления должна образовываться гладкая, однородная поверхность. Опыты на первый взгляд подтверждают эти соображения.

Считается, что при потенциале, соответствующем предельной плотности тока, процесс анодного растворения протекает в две стадии: начальная стадия — травление протекает в период установления процесса, вторая — полировка — в стационарных условиях.

Такое заключение представляется нам дискуссионным по ряду причин. Если уж и есть необходимость расчленять процесс растворения металла на две стадии, то не с качественной (травление и полирование), а только с количественной стороны (более глубокая и более тонкая электродекристаллизация). Нет каких-то двух механизмов, сначала травление, а потом его подавление. На всем протяжении процесса растворения идет один закономерный процесс электродекристаллизации, но, как и следует ожидать, в различных масштабах. Это во-первых.

Во-вторых, обнаружить структуру электрополированной поверхности обследованием в оптический микроскоп при относительно небольшом увеличении, очевидно, затруднительно. Но для этого имеются другие, более эффективные методы, о чем будет сказано несколько дальше.

С. И. Кричмар и В. П. Галушко вывели уравнение, связывающее среднюю высоту неровности, остающейся после сглаживания в процессе анодного растворения (H_c), с толщиной диффузионного слоя (l_c), средним отклонением от статистического потенциала анода различных его участков (электрохимической неоднородности) ϵ и напряжением на электродах ванны φ :

$$H_c = l_c \frac{\epsilon}{\varphi}.$$

Допуская, что l_c имеет порядок десятых долей микрона, ϵ и φ соответственно 10^{-1} и 10 вольт, авторы находят для H_c следующую величину

$$H_c \approx \frac{10^{-5}}{10} 10^{-1} = 10^{-7} \text{ см.}$$

Отсюда они и делают заключение, что не только по непосредственному наблюдению поверхности, но и по расчету, структурное травление, т. е. различное по скорости растворение различных участков поверхности в результате ее электрохимической неоднородности,

при высоких потенциалах анода практически отсутствует. Средняя высота неровности в этом случае достигает только 10^{-7} см.

Для среднего отклонения от статистического потенциала анода потенциалов различных его участков (электрохимическая неоднородность) авторы приняли значения, найденные в нашей лаборатории [2]. Однако они допустили здесь некоторый произвол в выборе величины, так как найденные нами значения как в рассматриваемом, так и в аналогичных случаях [3] могут превышать ими взятые в 3—5 раз. Неоправданно завышены и значения напряжения на электродах ванны.

Есть также основания сомневаться, что авторы правильно установили толщину диффузионного слоя — 10^{-5} см. Более вероятно, что она должна быть увеличена на один — два порядка [4].

Электролитическая полировка является только частным случаем из широкой области анодного растворения металлов, и рациональное рассмотрение вопросов механизма этого процесса возможно только в аспекте общих представлений о механизме анодного растворения в условиях, обеспечивающих его специфику. Этими условиями являются условия общего и локального пассивирования.

В докладе Я. М. Колотыркина [5] наглядно и убедительно, на большом фактическом материале и с далеко идущими теоретическими обобщениями, изложены современные представления об условиях и закономерностях пассивирования металлов. Анодная пассивация должна рассматриваться, как частный случай широко распространенного явления изменения истинной кинетики (перенапряжения) электродной реакции в результате изменения состояния металлической поверхности со временем и потенциалом.

Если мы учтем, что изменения состояния металлической поверхности со временем и потенциалом в основном будут определяться структурой исходной поверхности и для отдельных ее участков будут осуществляться в различное время, но при различном потенциале и с различной скоростью, то станет совершенно очевидным, что закономерности анодного растворения металла во многом, если не в основном, будут определяться закономерностями направленного разрушения кристаллической структуры анода.

В литературе мы имеем обширный и убедительный экспериментальный материал, иллюстрирующий данное положение. Этот материал может составить теперь специальный раздел электрохимии, который наиболее целесообразно именовать морфологией анодного растворения. Для примера мы рассмотрим некоторые данные.

В работах Политицки и Фишера [6] изучалась морфология анодного растворения алюминия и показано, что в хлористоводородной и бромистоводородной кислотах, а также в нейтральных растворах соответствующих солей получают кубические фигуры растворения; в подистоводородной кислоте и в растворах иодидов — кубооктаэдры. При анодном растворении алюминия в расплавленных хлоридах образуются кубические фигуры, а в расплавленных иодидах — кубооктаэдрические. В растворе фтористого калия образуется покровный слой (эффект блокировки), и расчлененные фигуры растворения отсутствуют. Все описанные формы анодного растворения алюминия наглядно представлены на рис. 1.

Очевидно, в образовании этих форм растворения определяющую роль играет и природа аниона. При наложении электрического поля анионы вступают в очень тесное взаимодействие с поверхностью анода. Если нет никаких препятствий, то они непосредственно взаимодействуют с ним, что и проявляется в факте растворения. Наблюдающееся специфическое поведение анионов на различных кристаллических гранях схематически изображено на рис. 2.

Размеры фтор-иона меньше, чем атома алюминия. Поэтому фтор-ионы могут почти одинаково близко соприкасаться со всеми атомами алюминия и на грани куба, и на грани октаэдра. Для иод-ионов, благодаря их значительно большим размерам, такое почти одинаковое и близкое соприкосновение исключено. Хлор-ионы и бром-ионы



a



б



в

Рис. 1.

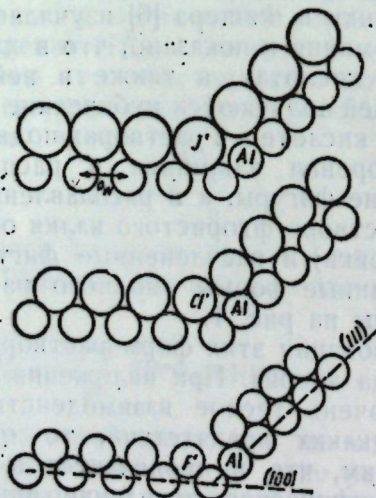


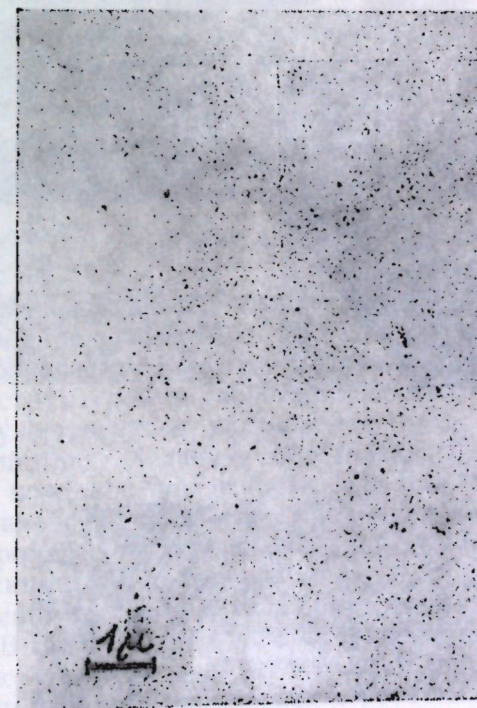
Рис. 2.



a



б



в

Рис. 3.

по своим размерам более близки друг к другу и занимают некоторое промежуточное положение между фтор-ионами и гид-ионами.

Схема показывает, что хлор-ионы могут более тесно соприкасаться только с плоскостями куба.

Отсюда становится очевидным, что только хлор- и бром-ионы и могут давать кубические фигуры растворения, причем для хлор-иона для этого значительно больше преимуществ. Фтор-ион должен обеспечить более или менее равномерное растворение всех плоскостей, а воздействие гид-иона должно вести к образованию кубооктаэдров.

Изменение масштабов разрушения металла при анодном растворении особенно наглядно иллюстрируется результатами обработки алюминия смесью кислот, применяемой для химической полировки металлов. Это смесь концентрированных кислот — серной, фосфорной и азотной. Результаты эти представлены на рис. 3.

Через 18 секунд полировки (а) сглаженные фигуры растворения кубической формы еще хорошо заметны. Через 90 секунд полировки (б) они почти исчезли. Через 180 секунд (в) они исчезли совсем.

Но означает ли этот, казалось бы, очевидный и наглядный результат, что фигур растворения, т. е. преимущественного растворения отдельных участков поверхности, действительно нет? Нет, не означает. Фигуры растворения есть и на образце, подвергнутом полировке в течение 180 секунд. Но эти фигуры растворения имеют масштаб, не обеспечивающий их разрешение при данном увеличении электронного микроскопа.

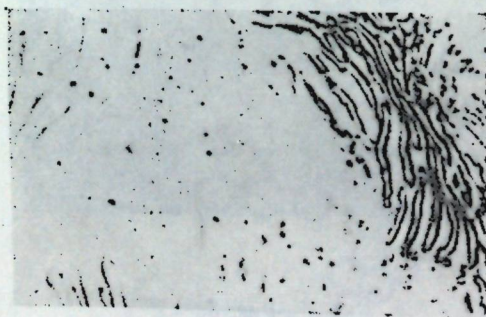
Это положение наглядно иллюстрируется рисунком 4, показывающим результаты анодного растворения алюминия [6].



а



б



в

Рис. 4.

Уже через 60 секунд обработки (а) наблюдается достаточно заметный полирующий эффект. Фигуры анодного растворения представляют здесь сильно закругленные кубы. Но существенно отметить, что и поверхность кубов, в свою очередь, покрыта мельчайшими, закономерно расположенными фигурами растворения. Через 150 секунд (б) и через 300 секунд (в) остаются только следы крупных фигур растворения, потерявших закономерные очертания. Через 450 секунд (г) поверхность и оптически, и электроннооптически ($\times 6000$) гладкая.

К сожалению, авторы не приводят снимка той же поверхности при большем увеличении, например, порядка 18 000. Но такой снимок имеется в другой работе [7], и сравнение с ним, приведенное на рис. 5, показывает, что это увеличение вновь раскрывает еще более тонкую структуру фигур растворения.

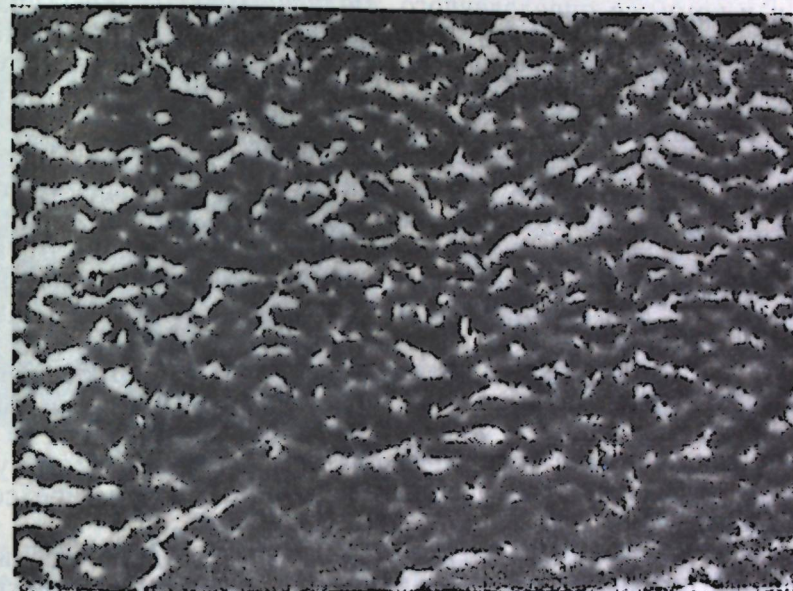


Рис. 5.

Таким образом, наиболее вероятными причинами, обуславливающими преимущественное растворение выступов шероховатости в процессе анодной обработки, являются причины внутреннего характера, связанные со структурой и свойствами обрабатываемого металла. Причина преимущественного растворения пика в его собственной структуре и свойствах. Механизм образования пика при механической обработке исходной поверхности или при электроосаждении, в случае гальванических покрытий, предопределяет механизм его растворения в процессе анодной обработки. Это представляется нам вполне естественным и закономерным.

Однако еще многие исследователи придерживаются принципиально иных взглядов. В преимущественном растворении выступов шероховатости решающую роль отводят внешним причинам, в лучшем случае связанным только с геометрией обрабатываемой поверхности. Так многие исследователи полагают, что растворение пика вызвано так концентрацией на нем силовых линий поля, а следовательно, и повышенной плотности тока. Если пик растворяется преимущественно, то очевидно, что концентрация силовых линий на нем действительно имеет место. Но это не причина, а только следствие. Пик, в силу особенностей своего строения, растворяется при более низком по-

тенциале. Именно поэтому он и принимает на себя большую долю силовых линий.

Нам представляется, что причиной локального распределения силовых линий не могут являться и свойства околоанодной вязкой пленки или фазовой пленки на обрабатываемой поверхности. Действительно, материал, образующий околоанодную вязкую пленку, совсем не обладает свойствами, которые бы достаточно резко отличали его от общей массы электролита и могли способствовать образованию существенно неоднородного поля.

Еще меньше оснований связывать локальное растворение с термическими эффектами и пробоями. Следует иметь в виду, что механизм процесса, с которым проводят в данном случае аналогию — анодно-механической обработки — осуществляется только при участии такого специфического электролита, каким является силикат натрия; и к тому же определенного модуля. Только при участии этого электролита, в результате закисления анодного пространства, образуется фазовая пленка, обеспечивающая появление и термического эффекта, и пробоев [8]. В электрополировочных электролитах подобные явления отсутствуют.

Уязвимость представлений о решающей роли чисто внешних причин, обуславливающих преимущественное растворение выступов шероховатости, становится особенно наглядной на примерах химической полировки, осуществляемой фактически внутренним электролизом. В этих условиях и концентрация силовых линий на выступах шероховатости, и термические эффекты, и пробой — все эти механизмы теряют свое значение.

Широко распространенным является представление о лимитирующей роли диффузионной кинетики. Оно импонирует тем преимуществом, что дает возможность провести количественные расчеты процессов сглаживания выступов шероховатости, которые, к тому же, при экспериментальной проверке дают как будто бы хорошее совпадение с опытом [9].

По этим представлениям электрохимическая неоднородность обрабатываемой поверхности связывается только с ее микрогеометрией. Локальное пассивирование и локальное растворение связываются только с впадинами и пиками. Впадины — пассивные участки поверхности, пики — активные. Основой такого расчленения являются якобы существенные различия в характере диффузионной кинетики у соответствующих участков поверхности, независимо от того, относятся ли эти различия к продуктам анодного растворения или к акцентуру.

Диффузионные процессы, несомненно, играют большую роль при анодном растворении. И могут быть такие условия, при которых эта роль окажется лимитирующей. Но при режиме электролитической полировки диффузионные процессы такой роли не играют и играть не могут. При режиме электролитической полировки их роль ограничивается только вспомогательными функциями — они готовят и обеспечивают начало проявления действительно лимитирующих факторов, связанных прежде всего со структурой металла.

Эта вспомогательная функция подготовки поверхности металла к локальному растворению за счет диффузионных процессов наглядно иллюстрируется в другом нашем докладе [10]. Сейчас же необходимо только отметить, что существенные различия в характере диффузионной кинетики у впадин и пиков могут иметь место только при определенных размерах этих неровностей. Эти размеры оцениваются по-разному, от 10^{-4} до 10^{-2} см, во всяком случае не менее 10^{-4} см. Следовательно, с различной скоростью будут одновременно

растворяться только участки поверхности, разделенные столь большими расстояниями. Для всех же расстояний промежуточного значения этот механизм исключается. Но ведь при электролитической и, следовательно, в таких условиях должен действовать какой-то другой, дополнительный и, видимо, более тонкий механизм.

В литературе в последнее время все чаще появляются данные о специфической структуре электрополированной поверхности. При электронномикроскопическом исследовании электрополированной поверхности алюминия и его сплавов с медью обнаружено, что она обладает специфической тонкой структурой, представление о которой можно получить по рис. 6 [11].

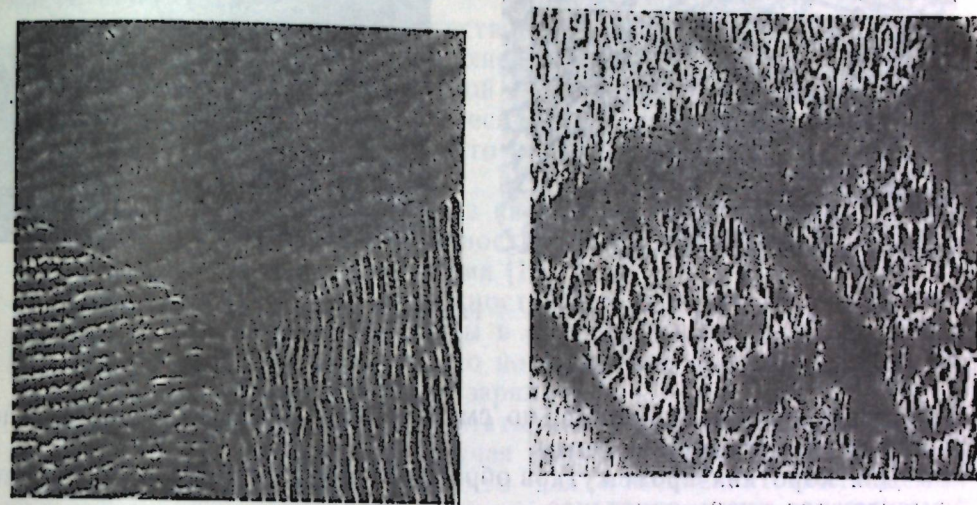


Рис. 6.

Как видно, обнаруженная структура может быть двух типов. Для первого характерно наличие тонких параллельных полос с расстоянием от 200 до 1200 Å. Полосы эти имеют определенную ориентацию, различную для различных кристаллитов. Для второго типа характерно образование полигональных контуров.

В другой работе [12] установлено строгое соответствие этой тонкой структуры с ориентацией кристаллитов. В частности, найдено, что направление ориентации полос может быть параллельно направлению ромбододекаэдра или куба.

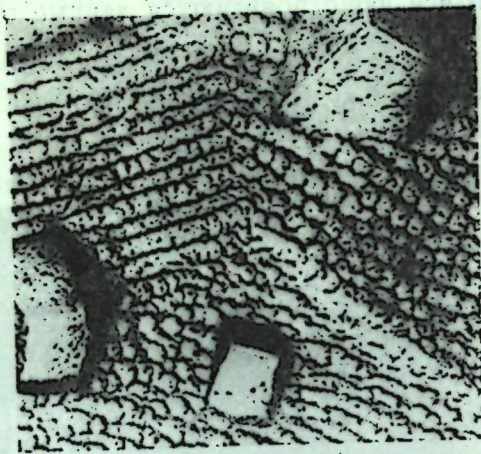
Более четко связь тонкой структуры с ориентацией кристаллитов может быть проиллюстрирована на примерах электронных микрофотографий электрополированного поликристаллического алюминия ([13], рис. 7, а) и электрополированной плоскости куба монокристалла меди ([14], рис. 7, б).

Но наиболее знаменательными и показательными мне представляются результаты последних исследований Жаке, использовавшего метод интерференции для изучения микро- и субмикропрофиля поверхности образцов α -латуни, электрополированных в фосфорной кислоте [15].

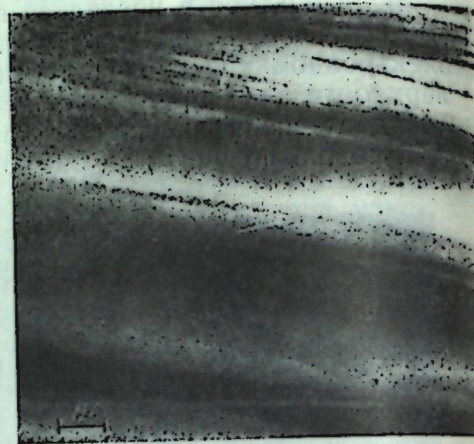
Он исследовал медь и латунь, способные приобретать при обработке в фосфорной кислоте, как он пишет, „замечательную полировку при легко контролируемых условиях“.

Некоторые из обнаруженных им результатов при исследовании электрополированной α -латуни представлены фотографиями на рис. 8.

Как видно, каждому образцу обязательно соответствует микро-или субмикропрофиль, показывающий разницу в скоростях растворения отдельных участков поверхности. Когда продолжительность обработки достаточна (20 мин.), плоскость каждого зерна является



a



b

Рис. 7.

квазиидеальной плоскостью, но смещенной, однако, вертикально по отношению к своим соседям.

Для коротких промежутков обработки кристаллические плоскости выявляются очень отчетливо.

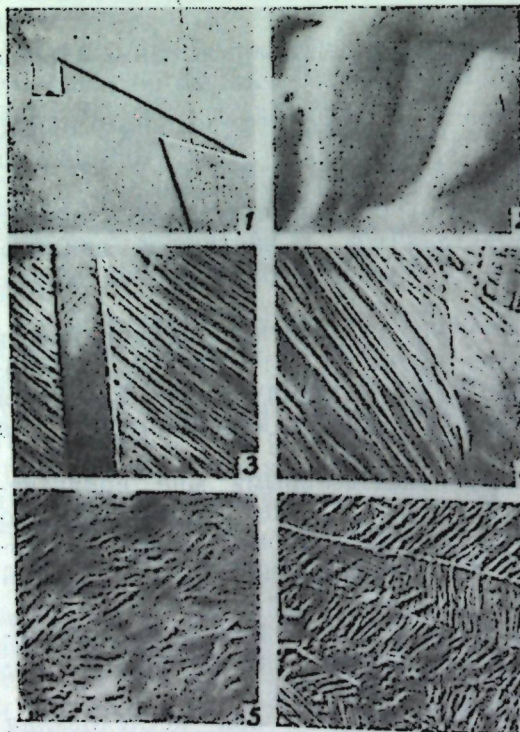


Рис. 8.

Деформация металла, вызванная прокаткой и растяжением, влечет серьезные изменения в скоростях локального растворения и выявление отчетливой микроструктуры холодной прокатки. Для таких образцов влияние условий электролиза становится более трудно оценимым.

Есть еще один дискуссионный вопрос, на котором я хотел бы остановить внимание участников совещания, — это вопрос о роли выделяющегося на аноде кислорода. Мне представляется, что в настоящее время появляется совершенно новый аспект для рассмотрения этой роли в механизме электрополировки.

В настоящее время подробно изучаются условия поверхностной подвижности атомов металла. Много любопытного и показательного материала дают исследования на металлических катализаторах.

В данном случае поверхностная подвижность атомов металла вызывается катализируемой реакцией и приводит к перестройке поверхности контакта.

Б. П. Брунс выдвинул предположение об особой роли кислорода в обеспечении поверхностной подвижности атомов серебра [16]. Он показал, что перестройка формы кристалла не связана обязательно с протеканием на нем реакций, а может происходить в присутствии одного газа, обладающего большой адсорбируемостью на данном металле. Так, на серебре в присутствии кислорода и при повышенной температуре наблюдается образование граней октаэдра за счет других граней. В атмосфере азота описанное явление не имеет места. Следовательно, наличие одного кислорода уже сообщает подвижность атомам серебра.

Очевидно, некоторое количество атомов адсорбированного кислорода „подползает“ под поверхностные атомы металла и, таким образом, отделяет их от основной массы металла. При последующей десорбции кислорода отделившиеся атомы металла не обязательно садут на свое прежнее место, что и может обеспечить их миграцию по поверхности.

Эффект „подползания“ атомов кислорода, как причина специфичности поведения атомов поверхностного слоя металла, отмечается также и другими исследователями [17].

Изменения структуры поверхности слоя металла под влиянием кислорода подробно исследованы в работах школы А. Н. Фрумкина [18]. Наглядно и убедительно это показано при исследовании окисления серебра методом кривых заряжения.

Интересные и важные результаты получены в работе Б. Н. Кабанова и Д. И. Лейкис [19]. Изучая кинетику анодного растворения железа в щелочах, они нашли, что для объяснения наблюдаемых явлений нужно предположить наличие на поверхности железа такой формы кислорода, которая не замедляет, а ускоряет его растворение в щелочах. При длительной поляризации, в зависимости от концентрации раствора, эта форма переходит в другую, пассивирующую.

Можно, очевидно, допустить, что при соответствующих условиях вмешательство кислорода создает структуру поверхностного слоя, активирующего растворение металла. Образование этой структуры, очевидно, связано с образованием метастабильных атомов, освобожденных от прочных связей с кристаллической решеткой за счет подползания атомов кислорода. При продолжительной поляризации обилие кислорода ведет уже к образованию пассивирующих слоев окислов.

Это соображение подтверждается результатами, полученными Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн [20]. Если чистую поверхность железа, освобожденную от кислорода, привести в соприкосновение с воздухом и затем только подвергнуть ее анодной поляризации в растворе щелочи, то железо сразу оказывается совершенно пассивным. Однако если сажать на поверхность железа очень малые количества кислорода, то до того как наступает обычный эффект пассивации, кислород оказывает обратное действие, т. е. очень малые количества его сначала активируют железо.

Активирующее действие кислорода связывают с влиянием его на работу выхода электрона, однако самый механизм этого влияния обязан эффекту подползания кислорода под внешний слой атомов в решетке металла. Нужно думать, что это подползание и является решающим в механизме образования активных (метастабильных) атомов металла.

Изложенным не исчерпываются, конечно, все и даже многие дискуссионные вопросы механизма электролитической полировки металла. В сделанном выборе сказался определенный индивидуальный подход, связанный с научными интересами и взглядами докладчика. Таким образом, изложенное может послужить только введением в дискуссию, в развитии которой, я надеюсь, примут самое активное участие многие присутствующие на совещании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричмар С. И. и Галушко В. П. ЖФХ, 30, 577 (1956).
2. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. ЖФХ, 29, 280 (1955).
3. Ахметов Н. С. Труды Каз. хим.-техн. ин-та, 1954—1955, 19—20, 261.
4. Ахметов Н. С., Воздвиженский Г. С. ЖПХ, 29, 1196 (1956).
5. Камня. РЖХ 4, 11653 (1956).
6. Engell H. I. Naturwissenschaften, 5, 124 (1955).
7. Ваграмян А. Т. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР. Москва, 1950 г., стр. 51.
8. Колотыркин Я. М. Тезисы докладов на совещании по механизму электролитической полировки металлов. Казань, 1957 г., стр. 3.
9. Politicki A., Fischer H. Z. Elektroch., 56, 326 (1952); 57, 393 (1953); Fischer H., Koch Z. Metall, 17/18, 481 (1952).
10. Щиголев П. В. ЖФХ, 29, 682 (1955).
11. Дезидерьев Г. П., Березина С. И. Известия КФАН, сер. хим. наук, 1955, 2, 53.
12. Кричмар С. И. ДАН СССР, 100, 481 (1955).
13. Воздвиженский Г. С. и Турашев А. И. Тезисы докладов на совещании по механизму электролитической полировки металлов, Казань, 1957 г., стр. 27.
14. Bussy P., Chaudron G. Comptes Rendus, 236, 2323 (1953).
15. Bussy P. Comptes Rendus, 238, 47 (1954).
16. Welsh N. C. Research Correspondence, 8, 28 (1955).
17. Reather H. Optik, 1, 69 (1946), Цит. по сборнику "Катализ исследований гетерогенных процессов". Изд. Ин. лит. Москва, 1956 г. 82—83 стр.
18. Jacquet P. Comptes Rendus, 242, 1990 (1956).
19. Брунс Б. П. ДАН СССР, 78, 79 (1951).
20. Рогинский С. З. Сборник "Проблемы кинетики и катализа", 3. ОНТИ, 1937, стр. 378.
21. Данков П. Д. Труды 2 конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1943, 2, 137.
22. Фрумкин А. Н. Усп. химии, 18, 9 (1949).
23. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. ЖФХ, 20, 994 (1946).
24. Шумилова Н. А., Бурштейн Р. X. ДАН СССР, 61, 475 (1948).

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ

С. В. Горбачев и Н. И. Гусев

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Влияние различных факторов на поляризацию при анодном растворении металлов имеет большое практическое и теоретическое значение.

Нами было исследовано влияние различных факторов на поляризацию при анодном растворении меди как в нейтральных, так и в кислых электролитах. Измерялась анодная поляризация в растворах 0,01 М — 0,75 М CuSO_4 и в тех же растворах с различными добавками: серной кислоты, катионов различных металлов, комплексообразователей, в интервале температур 20—70° и плотностей тока 0,5—100 ма/см^2 .

Можно отметить наличие некоторого параллелизма во влиянии температуры и концентрации ионов меди на скорость электролиза, т. е. на плотность тока. Как при повышении температуры, так и при увеличении концентрации ионов меди анодная поляризация уменьшается. Качественно сходно влияние серной кислоты и комплексообразователей. С увеличением концентрации последних анодная поляризация возрастает. С увеличением концентрации посторонних катионов в большинстве случаев анодная поляризация возрастает.

В настоящем докладе мы не можем подробно остановиться на изложении влияния вышеуказанных факторов на анодную поляризацию. Но кроме них, на поляризацию при анодном растворении меди оказывает сильное влияние гидродинамика процесса.

Нами были произведены измерения анодной поляризации с электродами, различающимися по своей форме и величине поверхности: горизонтальные спирали, вертикальные пластинки и вертикальные стержни. Указанные измерения показывают, прежде всего, что влияние конвективных процессов при концентрационной и химической поляризации неодинаково.

При химической поляризации влияние конвекции весьма незначительно. Напротив, при лимитирующем значении концентрационной поляризации и неизменной плотности тока конвективные процессы смещают поляризацию на сотни милливольт.

Наибольшая анодная поляризация наблюдается на горизонтальной спирали. На пластинке конвекция более интенсивная и поляризация оказывается пониженной. Все это подтверждается рис. 1, 2, 3.

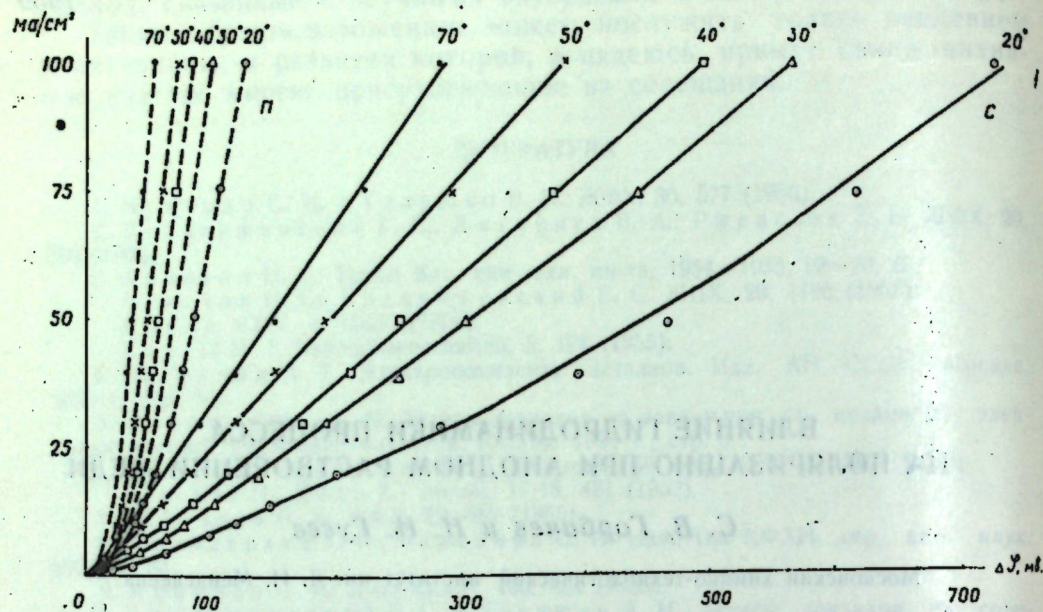


Рис. 1. Влияние температуры на поляризацию медного анода в растворе 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Сплошные кривые — при спиральном электроде (с), пунктирные — при пластинчатом электроде (п)

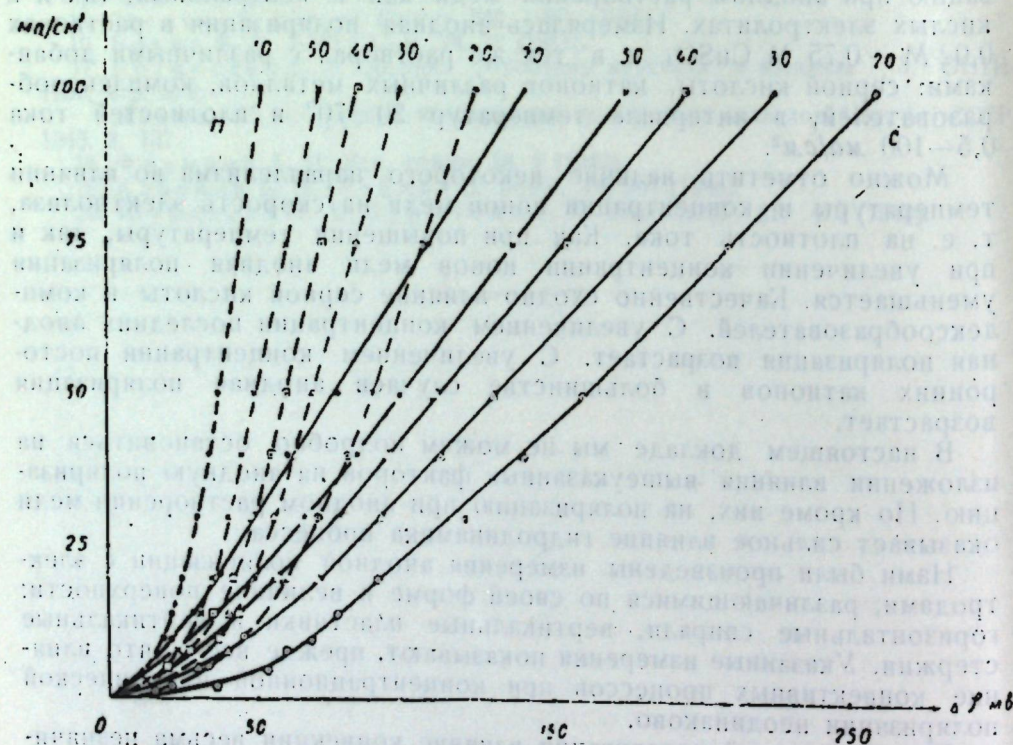


Рис. 2. Влияние температуры на поляризацию медного анода в растворе 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Сплошные кривые — при спиральном электроде (с), пунктирные — при пластинчатом электроде (п).

Сплошными линиями изображены поляризационные кривые, снятые при спиральном электроде, пунктирными — при пластинчатом электроде в растворах 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Из рассмотрения рис. 1, 2, 3 видно, что по мере увеличения концентрации H_2SO_4 различия в потенциалах поляризации, измеренных на различных электродах, уменьшаются и в конце концов исчезают.

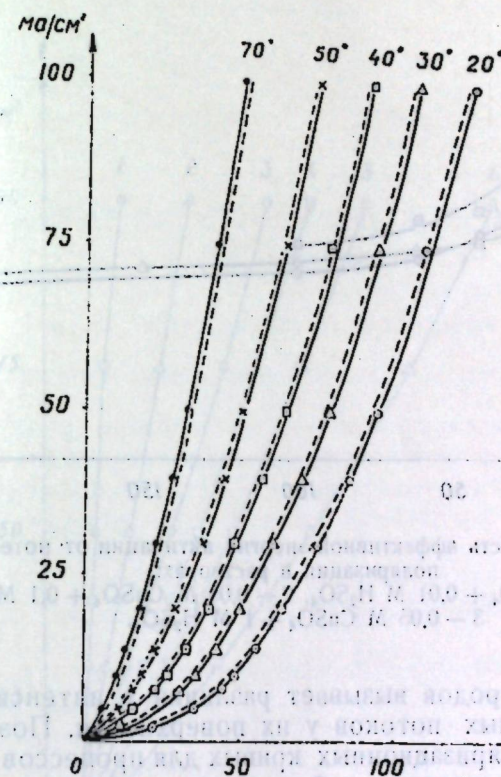


Рис. 3. Влияние температуры на поляризацию медного анода в растворе 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Сплошные кривые — при спиральном электроде, пунктирные — при пластинчатом электроде.

Обработка результатов измерений температурным методом и вычисление эффективных энергий активации из зависимостей $\lg i = \frac{A}{T}$ дает возможность построить график $A = f(\Delta\phi)$, представленный на рис. 4.

Полученная зависимость позволяет судить о характере поляризации. Кривая 1 относится к раствору 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, кривая 2 — к раствору 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, кривая 3 — к раствору 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Из рассмотрения этих кривых следует, что эффективная энергия активации в растворах 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и 0,05 M $\text{CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ мало зависит от потенциала поляризации. Только при малых потенциалах поляризации имеется химическая поляризация. В широком диапазоне более значительных потенциалов поляризации и плотностей тока лимитирует процесс концентрационная поляризация.

Напротив, в растворе $0,05 \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ эффективная энергия активации сильно зависит от потенциала поляризации и величина ее значительно больше, чем при концентрационной поляризации. В сильно кислой среде процесс лимитируется химической поляризацией практически при всех потенциалах поляризации. Таким образом, пока процесс лимитируется концентрационной поляризацией, существует различие в потенциалах поляризации на электродах различной геометрической формы. Различие в геометрии

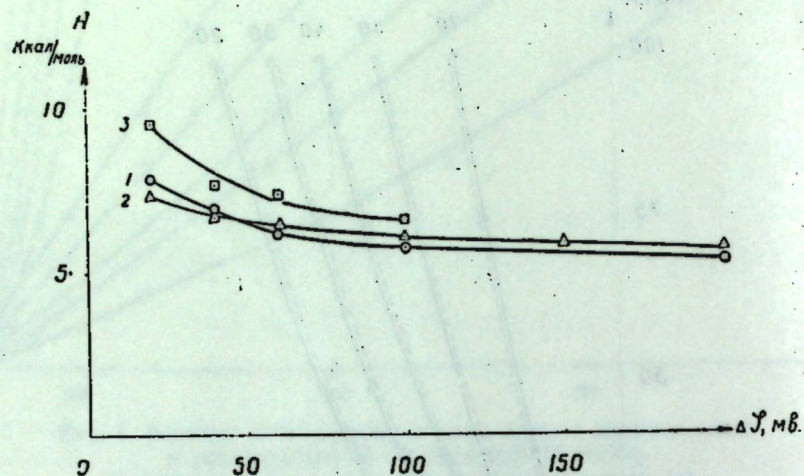


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации от потенциала поляризации в растворах:
1 — $0,05 \text{ M CuSO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 2 — $0,05 \text{ M CuSO}_4 + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$,
3 — $0,05 \text{ M CuSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

ческой форме электродов вызывает различия в интенсивности и характере конвективных потоков у их поверхности. Поэтому результаты измерений поляризационных кривых для процессов электролиза, лимитируемых концентрационной поляризацией, в очень сильной степени зависят от формы и величины поверхности электродов. При лимитирующем значении химической поляризации потенциалы поляризации, измеренные на различных электродах, совпадают.

Дальнейшие исследования показали, что дело не только в конвекции. Мы уже говорили, что наибольшая поляризация наблюдается на горизонтальной спирали. На пластинке конвекция более интенсивная и поляризация оказывается пониженной. На стержне еще более интенсивная конвекция вызывает дальнейшее понижение поляризации, что можно видеть на рис. 5.

Кривые рис. 5 показывают, прежде всего, что поляризация зависит от формы электрода при одинаковой величине его видимой поверхности.

Кроме того, рис. 5 показывает зависимость поляризации от величины поверхности электрода для каждой из трех изученных форм. Удлинение проволоки в случае электрода в форме вертикального стержня ведет к повышению поляризации. Возникающий при анодном растворении медного электрода более концентрированный раствор CuSO_4 , в результате нисходящего конвективного движения раствора, облекает этот электрод как бы чехлом с повышенной концентрацией. Это и ведет к повышению анодной поляризации.

В случае электрода в виде горизонтальной плоской спирали конвективный поток перемещает область повышенных концентраций

CuSO_4 не вдоль поверхности электрода, а вниз, от электрода в толщу раствора.

Увеличение поверхности спирали при неизменной плотности тока означает возрастание силы тока и интенсивности растворения анода. Это повышение интенсивности растворения анода ускоряет конвективное движение жидкости. Последнее, в свою очередь, понижает величину поляризации.

Увеличение поверхности плоского электрода ведет к понижению поляризации. Качественно это соответствует тому типу влияния,

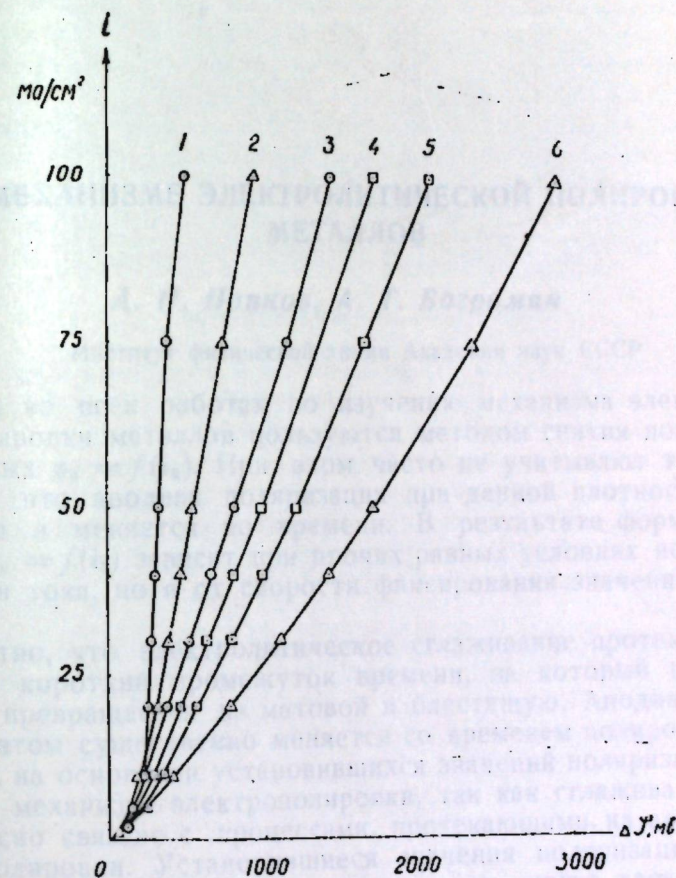


Рис. 5. Зависимость потенциала поляризации от формы и поверхности медного анода в растворе $0,05 \text{ M CuSO}_4$.
1, 3 — вертикальный стержень $0,05 \text{ см}^2$ и $0,25 \text{ см}^2$,
2, 6 — горизонтальная спираль 2 см^2 и $0,25 \text{ см}^2$,
4, 5 — вертикальная пластинка $0,5 \text{ см}^2$ и $0,25 \text{ см}^2$.

который отмечен для горизонтальной спирали. Однако масштаб смещения поляризации у электродов в виде пластинки существенно меньше, чем у горизонтальной спирали. Это различие обусловлено тем, что конвекция у пластинчатых электродов не только способствует перемешиванию раствора, но и частично обволакивает электрод продуктами электролиза. Однако значение фактора перемешивания остается преобладающим.

Рассмотрение поведения электродов, отличающихся по своей геометрической форме, четко выявляет действие двух факторов в процессах конвекции. Движение жидкости само по себе равносильно перемешиванию и способствует понижению поляризации.

С другой стороны, обволакивание электрода продуктами электролиза тормозит процесс и повышает поляризацию.

Изложенные наблюдения показывают, что конвективные процессы имеют существенное значение для процессов электролиза. Особенно сильно сказываются различия в масштабе и характере конвективных процессов при переходе от миниатюрных лабораторных приборов к крупным производственным электролизерам.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

А. П. Попков, А. Т. Ваграмян

Институт физической химии Академии наук СССР

Почти во всех работах по изучению механизма электролитической полировки металлов пользуются методом снятия поляризационных кривых $\varphi_a = f(i_a)$. При этом часто не учитывают того обстоятельства, что анодная поляризация при данной плотности тока не стабильна и меняется во времени. В результате форма и наклон кривых $\varphi_a = f(i_a)$ зависят при прочих равных условиях не только от плотности тока, но и от скорости фиксирования значений поляризации.

Известно, что электролитическое сглаживание протекает в сравнительно короткий промежуток времени, за который поверхность металла превращается из матовой в блестящую. Анодная поляризация при этом существенно меняется со временем полировки. Следовательно, на основании установившихся значений поляризации трудно судить о механизме электрополировки, так как сглаживание поверхности тесно связано с процессами, протекающими на аноде со временем полировки. Установившиеся значения поляризации соответствуют уже блестящей поверхности и не могут характеризовать отдельных стадий процесса электролитической полировки. Поэтому кажется вполне естественным, что изучение изменений поляризации со временем, наряду с кривыми потенциал — плотность тока, может способствовать более детальному выяснению основных закономерностей, наблюдающихся при электрополировке металлов.

Кроме поляризационных исследований, представляет определение при изучении электрополировки металлов определенную отражательную способность полируемой поверхности.

В настоящее время предложено большое число разнообразных способов для определения отражательной способности поверхности [1].

Некоторым недостатком описываемых в литературе методов определения блеска является то, что они не дают возможности непосредственно наблюдать за изменениями отражательной способности поверхности в процессе ее превращения из матовой в блестящую, так как основаны на определении отражательной способности уже готовых, окончательно отделанных блестящих образцов. Как указы-

валось, процесс сглаживания поверхности и превращение ее из шероховатой в блестящую протекает в сравнительно короткий промежуток времени и сопровождается многочисленными изменениями полируемой поверхности. Очевидно, что эти изменения имеют тесную связь с электрополировкой, и изучение их влияния на блеск непосредственно во время электрополировки может способствовать более детальному пониманию механизма протекающих на аноде процессов.

В данной работе использовался комплексный метод исследования [2], когда, наряду с осциллографической регистрацией блеска, на той же фотопленке одновременно производилась запись изменений поляризации анода и силы тока во времени. Сопоставление этих кривых позволяет связать электрохимические реакции, протекающие на аноде, с блеском полируемой поверхности.

Описанный метод синхронной записи кривых поляризации и блеска поверхности со временем электрополировки, наряду со скоростной микрокино съемкой полируемой поверхности, служил основой для изучения механизма процессов, протекающих при электрополировке металлов, в частности серебра и цинка.

Электрополировка серебра

Первое сообщение по электролитической полировке серебра было сделано в 1911 г. Е. И. Шпитальским [3]. Е. И. Шпитальский показал, что при анодном растворении серебра в цианистых электролитах можно получать зеркально-блестящие поверхности.

Отличительной особенностью процесса полировки серебра служат так называемые периодические явления, заключающиеся в самопроизвольных колебаниях потенциала анода, причем одновременно на полируемой поверхности наблюдается образование и исчезновение темной пленки.

В литературе имеются также указания на возможность электрополировки серебра периодически прерываемым (импульсным) током.

При снятии поляризационных кривых быстрым методом [2] было обнаружено, что при поляризации анода током большой плотности

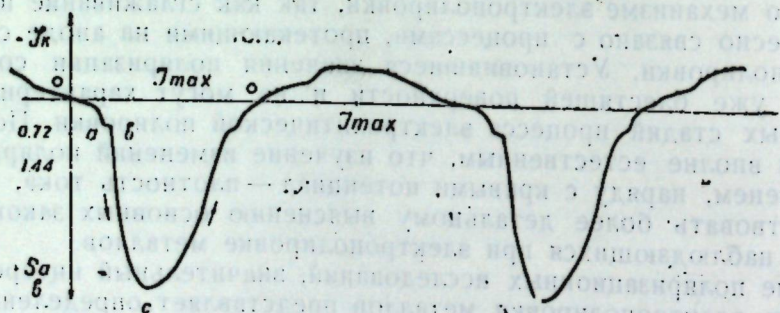


Рис. 1. Поляризационная кривая, снятая быстрым методом.
 $i_{\max} = 50 \text{ мА/см}^2$, $T = 30 \text{ сек}$.

процесс растворения серебра проходит через ряд последовательных стадий (рис. 1). Вначале наблюдается плавное увеличение поляризации анода с увеличением плотности тока (участок *oa*). Затем, при достижении определенной величины анодной поляризации ($+0,5 \text{ в}$), последняя остается неизменной при увеличении силы тока (участок *ab*), что свидетельствует о новой стадии процесса и объясняется образова-

нием на поверхности анода нового соединения. Растворение серебра при этом затрудняется, и поляризация анода резко возрастает (участок *bc*). При снижении плотности тока величина анодной поляризации уменьшается, и при потенциале $0,5 \text{ в}$ вновь наблюдается задержка.

Для изучения отдельных стадий процесса растворения серебра проводились исследования изменений поляризации во времени при разных плотностях тока.

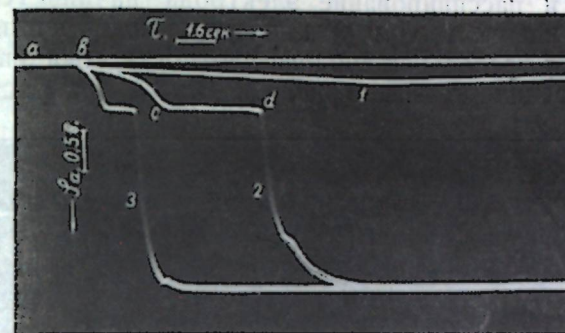
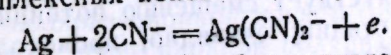


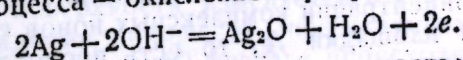
Рис. 2. Влияние плотности тока на анодную поляризацию при растворении серебра в электролите:
 $\text{KAg}(\text{CN})_2 - 0,25 \text{ н.}$, $\text{KCN}_{\text{св}} - 0,38 \text{ н.}$, $T = 18 - 20^\circ \text{ C}$.
Кривая 1 — $i_a = 10 \text{ мА/см}^2$; кривая 2 — $i_a = 20 \text{ мА/см}^2$;
кривая 3 — $i_a = 30 \text{ мА/см}^2$.

На рис. 2 представлены три поляризационные кривые, снятые при анодном растворении серебра при разных, строго постоянных плотностях тока. При низкой плотности тока поляризация анода увеличивается во времени и не достигает больших значений (кривая 1). Медленный подъем поляризационной кривой объясняется, в основном, увеличением концентрации комплексных ионов серебра в прианодном слое. При большей плотности тока (кривая 2) увеличивается скорость растворения серебра и происходит более быстрое обогащение прианодного слоя ионами растворяющегося металла (участок *bc*). По мере обогащения прианодного слоя наблюдается плавное возрастание анодной поляризации до $+0,6 \text{ в}$ (точка *c*), и в дальнейшем значение последней не меняется со временем (участок *cd*). В точке *d* происходит быстрое смещение величины поляризации анода в положительную область. При еще большем увеличении плотности тока (кривая 3) наблюдается аналогичное изменение поляризационной кривой, однако соответствующие процессы протекают с большей скоростью.

При низкой плотности тока (до предельной) серебро растворяется с образованием комплексных ионов по следующей реакции:



При увеличении плотности тока серебро вначале также растворяется с образованием $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (кривая 2, участок *bc*), однако по мере увеличения концентрации серебра в прианодном слое происходит смещение поляризации и при значении $+0,6 \text{ в}$ (точка *c*) наступает другая стадия процесса — окисление серебра



После того, как поверхность электрода полностью покрывается пленкой окиси (точка *d*), растворение серебра затрудняется и поляризация анода резко увеличивается. Как видно из представленных кри-

вых, электрохимический процесс окисления серебра начинается, как правило, при одном и том же определенном потенциале, независимо от силы поляризующего тока. Длина площадки cd уменьшается при увеличении плотности тока, однако количество электричества, идущее на образование окисной пленки, практически в данных условиях не меняется. Обогащение прианодного слоя ионами серебра в значительной мере связано с концентрацией свободных цианид-ионов. При уменьшении их концентрации обогащение прианодного слоя наступает быстрее, и пассивирование электрода начинается при более низких плотностях тока. При увеличении концентрации свободного цианистого калия предельная анодная плотность тока увеличивается, что видно из осциллограммы (рис. 3), снятой при растворении се-

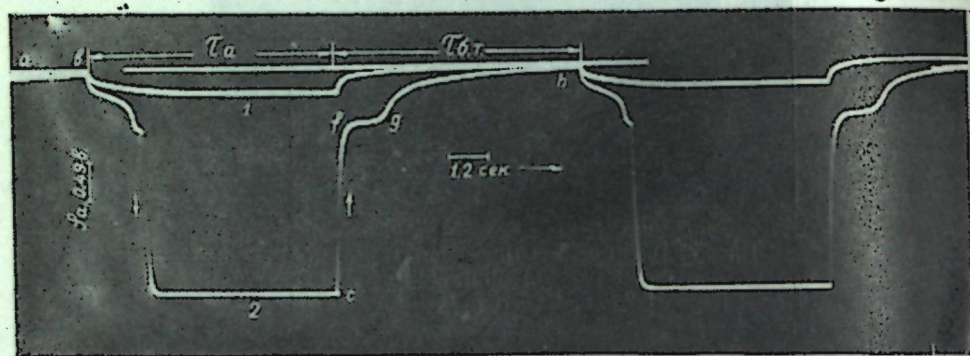


Рис. 3. Изменение поляризации во времени при растворении серебра периодически прерываемым током в растворе:

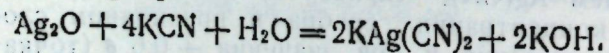
$KAg(CN)_2$ — 0,25 н., $KCN_{св}$ — 0,5 н.

$T = 18 - 20^\circ C$;

$\tau_a = 7,5$ сек.; $\tau_{6,\tau} = 7,5$ сек.

Кривая 1 — $i_a = 50$ мА/см²; кривая 2 — $i_a = 100$ мА/см².

ребра периодически прерываемым током. При плотности тока 50 мА/см² (кривая 1) величина анодной поляризации не достигает больших значений и составляет $290 - 300$ мВ. При выключении тока потенциал анода медленно уменьшается до стационарного значения по мере выравнивания концентрации электролита в прианодном слое. Увеличение анодной плотности тока приводит к резкому смещению потенциала анода в положительную область (кривая 2), и на аноде протекает реакция окисления серебра. При выключении поляризующего тока (точка c) наблюдается резкое падение потенциала (cf), что объясняется разрядом двойного электрического слоя. Задержка падения кривой на участке fg при тех же значениях потенциала, при которых начинается процесс окисления, может быть объяснена наличием на поверхности анода окиси серебра в виде отдельной фазы, которая препятствует смещению потенциала до равновесного значения. На этой стадии, очевидно, происходит химическое растворение окиси серебра в цианистом калии с образованием комплексного цианистого серебра



Дальнейшее медленное падение потенциала по линии gh обусловлено выравниванием концентрации комплексных ионов серебра в прианодном слое. Длина площадки fg , то есть продолжительность химического растворения окиси серебра после выключения тока, зависит от количества образующейся на поверхности анода окиси и от концентрации свободного цианистого калия. Вполне понятно, что чем

больше концентрация свободного KCN , тем быстрее протекает химическое растворение окиси и тем короче становится соответствующая площадка по кривой спада потенциала после выключения тока.

Микроструктурные исследования поверхности показали, что растворение серебра при низких плотностях тока сопровождается растравливанием поверхности и выявлением кристаллической структуры металла. При продолжительной поляризации анода током высокой плотности поверхность серебра покрывается плотным темным слоем окиси серебра. При анодной поляризации серебра периодически прерываемым током, когда на электроде образуется и затем растворяется слой окиси, поверхность металла постепенно превращается из матовой в блестящую. Необходимым условием при этом является полное растворение окиси серебра в электролите и удаление от анода продуктов растворения в период выдержки электрода без тока. Изменение блеска поверхности при электрополировке серебра импульсным током показано на рисунке 4. По оси ординат нанесен фототок (i_f), характеризующий степень блеска поверхности, а по оси абсцисс — время (τ).

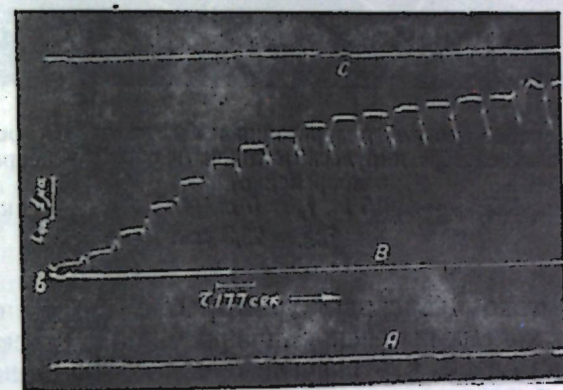


Рис. 4. Зависимость блеска поверхности от времени электрополировки серебра импульсным током. $KAg(CN)_2$ — 0,2 н., $KCN_{св}$ — 0,015 н., $i_a = 8$ мА/см².

Линии A , B и C соответствуют черной, матовой и зеркально-блестящей поверхности.

При включении тока (точка b) наблюдается плавный подъем кривой от линии B (матовая поверхность электролитически осажденного серебра) до линии C (поверхность серебряного зеркала). Для более детального анализа отдельных участков кривой блеска и сопоставления их с отдельными стадиями процесса полировки рассмотрим кривую $i_f - \tau$, соответствующую блестящей поверхности, снятую одновременно с поляризационной кривой (рис. 5).

Верхняя кривая — изменение анодной поляризации при электрополировке серебра периодически прерываемым током, нижняя кривая — соответствующее изменение фототока. Участок кривой bcd — время анодного импульса, а участок $efgh$ — время выдержки электрода без тока. При сравнении этих кривых не остается сомнений в том, что блеск поверхности изменяется в строгом соответствии с отдельными стадиями процессов, протекающих на аноде. При включении тока (точки b и b') вначале происходит неравномерное растравливание поверхности металла, и его отражательная способность уменьшается (участок $b'c'$). Затем на стадии окисления поверхности наблюдается некоторое замедление спада кривой блеска

($c'd'$), и дальнейшее утолщение пленки окиси вновь вызывает уменьшение фототока (участок $d'e'$). После выключения тока (точки e и e') происходит плавное возрастание блеска по мере растворения окиси серебра в избытке цианистого калия (участок $e'g'$). Потенциал анода при этом не меняется во времени (участок fg). Окончательное растворение окиси приводит к увеличению блеска до первоначального состояния (точки g и g'). Выравнивание концентрации электролита в прианодном слое не влияет на блеск поверхности. (соответствующие участки gh и $g'h'$). При последующем включении и выключении

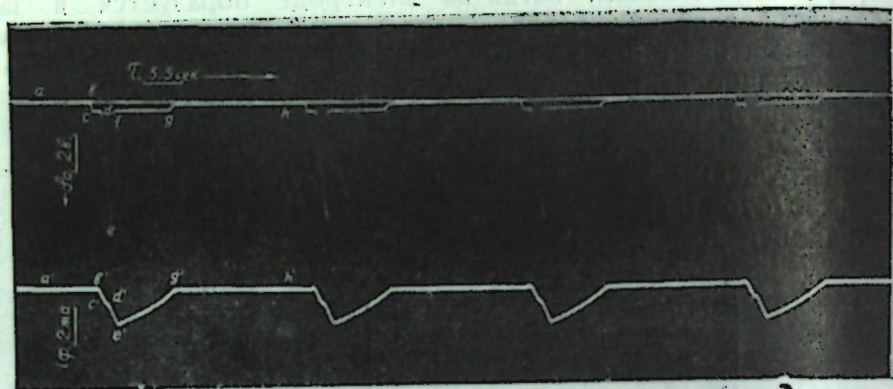


Рис. 5. Изменение анодной поляризации и блеска поверхности при электрополировке серебра импульсным током (кривые регистрировались одновременно).
 $KAg(CN)_2$ — 0,2 н., $KCN_{св}$ — 0,015 н., $i_a = 5 \text{ mA/cm}^2$, $T = 30,2 \text{ сек.}$, $\tau_a = 3,3 \text{ сек.}$
 $\tau_{б.т.} = 26,9 \text{ сек.}$

поляризующего тока происходит повторение описанного процесса. Из приведенных кривых изменения поляризации и блеска в процессе электрополировки видно, что вначале происходит уменьшение отражательной способности, что связано с процессом образования окиси, и затем, после выключения тока, блеск поверхности возрастает по мере растворения окиси. Естественно поэтому ожидать, что в случае, когда серебро растворяется при низкой плотности тока, то есть когда не достигается потенциал окисления серебра, должно наблюдаться растравливание и ухудшение отражательной способности предварительно отполированной поверхности. На рис. 6 представлены кривые $\phi_a - \tau$ и $i_\phi - \tau$, снятые при таких условиях, когда поляризация анода не достигает значений, соответствующих процессу

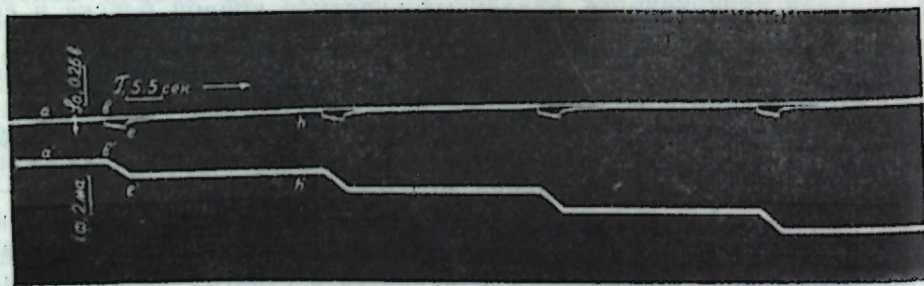


Рис. 6. Травление блестящей поверхности серебра при анодном растворении импульсным током.
 Верхняя кривая — изменение поляризации, нижняя кривая — изменение блеска.
 $KAg(CN)_2$ — 0,2 н., $KCN_{св}$ — 0,015 н., $i_a = 0,7 \text{ mA/cm}^2$.
 Участок кривой $be = 3,3 \text{ сек.}$ Участок кривой $eh = 26,9 \text{ сек.}$

электрохимического окисления серебра. Поляризация анода при включении тока медленно возрастает во времени (участок be). Резкое уменьшение блеска поверхности на этой стадии (участок $b'e'$) связано, как указывалось, с растравливанием металла. При выключении тока (точки e и e') происходит плавное снижение потенциала анода до стационарного (линия eh), а блеск поверхности остается без изменения (участок $e'h'$). При повторных импульсах также наблюдается снижение отражательной способности поверхности.

На основании экспериментальных данных, полученных при комплексном методе изучения анодных процессов, можно заключить, что изменение блеска поверхности при электрополировке серебра в цианистых растворах тесно связано со скоростью и характером протекания отдельных стадий процесса электрополировки. В процессе сглаживания вначале наблюдается некоторое уменьшение, а затем резкое увеличение блеска поверхности. Блеск уменьшается на стадиях растравливания и окисления поверхности и возрастает при выключении тока по мере растворения окиси серебра, образующейся в процессе электрополировки. Основным фактором, способствующим сглаживанию поверхности, является растворение образующейся в процессе электрополировки окиси серебра, что в полной мере осуществляется при выключении тока. Этим и объясняется то обстоятельство, что более эффективную электрополировку серебра можно осуществлять периодически прерываемым (импульсным) током.

Электрополировка цинка

В литературе [5] имеется сообщение, что цинк подвергается электрополировке в обычных сернокислых растворах. Поэтому представлялось интересным изучить электрополировку цинка именно в этих растворах; состав электролита при этом остается неизменным, так как на катоде происходит осаждение растворяющегося при электрополировке цинка. Сернокислые электролиты имеют также то преимущество, что дают возможность проводить как осаждение металла, так и его последующую электрополировку в одной и той же электролитической ячейке. При снятии поляризационных кривых было обнаружено [6], что анодное растворение цинка при низких плотностях тока сопровождается незначительным увеличением поля-

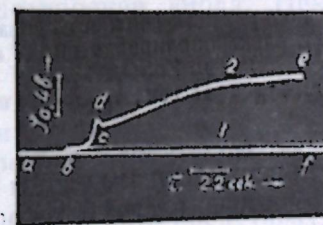


Рис. 7. Изменение поляризации анода во времени при растворении цинка в 1 н. $ZnSO_4$.
 Кривая 1 — $i_a = 0,4 \text{ A/cm}^2$.
 Кривая 2 — $i_a = 0,75 \text{ A/cm}^2$.

ризации (рис. 7, кривая 1), и поверхность анода при этом не подвергается электрополировке. При большей плотности тока (кривая 2) вначале также наблюдается медленное увеличение анодной поляризации (участок bc), затем следует небольшой скачок (cd), после ко-

торого поляризация плавно возрастает. Поверхность анода при этом превращается в блестящую. Превращение матовой поверхности в блестящую наступает через 2—3 сек. после включения тока и тесно связано с процессами, протекающими на поляризованном аноде.

Характерной особенностью при электрополировке цинка в сернокислых растворах является взаимосвязь эффекта сглаживания с кристаллизацией на поверхности анода и обратным растворением соли сернокислого цинка.

Наблюдая в микроскоп за поверхностью полируемого образца, можно заметить, что при включении тока она покрывается кристаллами соли, которые тотчас же после их кристаллизации растворяются в электролите и обнажают блестящую поверхность цинка. Однако скорость образования и растворения кристаллов настолько велика, что при визуальном наблюдении невозможно обнаружить какие-либо специфические особенности процесса. Поэтому для исследования изменений поверхности цинка в процессе электрополировки нами использовалась микрокиносъемка полируемой поверхности, что позволяло с замедленной скоростью рассматривать образование и растворение кристаллов.

Для исследования изменений блеска поверхности со временем электрополировки и для сопоставления этих изменений с отдельными стадиями процесса анодного растворения производилась одновременная осциллографическая запись кривых блеска и анодной поляризации. На рис. 8 показаны две одновременно снятые кривые: верх-

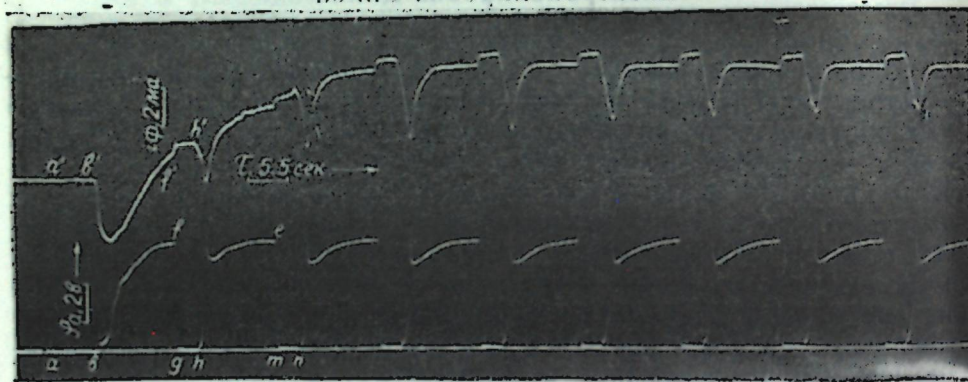


Рис. 8. Изменение анодной поляризации (нижняя кривая) и фототока (верхняя кривая) во времени при электрополировке цинка импульсным током в 2 н. $ZnSO_4$.

$$i_a = 1 \text{ A/cm}^2, \tau_a = 11 \text{ сек.}, \tau_{0,7} = 2,3 \text{ сек.}$$

няя — изменение блеска поверхности и нижняя — изменение анодной поляризации. Время поляризации электрода составляет 11 сек. (участки bfi и hli) и время выдержки электрода без тока — 3,3 сек. (участки gh и mn). Горизонтальная линия ab соответствует стационарному значению потенциала цинка в данном растворе, а линия $a'b'$ — отражательной способности матовой поверхности анода. При сравнении кривых видно, что соответственно отдельным участкам поляризационной кривой наблюдается закономерное изменение фототока, характеризующего степень блеска поверхности. Для объяснения процессов, протекающих при электрополировке цинка, рассмотрим рис. 9. При включении тока (точки b и b') наблюдается небольшой подъем поляризационной кривой (участок bc), вследствие обогаще-

ния прианодного слоя ионами растворяющегося металла. Соответствующее уменьшение отражательной способности на этой стадии ($b'c'$) происходит из-за растравливания поверхности анода. Резкое повышение поляризации на участке cd связано с образованием в прианодном слое пересыщенного раствора и с кристаллизацией соли сернокислого цинка по всей поверхности электрода. Максимум поляризации на кривой (точка d) соответствует небольшой задержке $c'd'$ на кривой блеска и отвечает тому моменту, когда большая часть

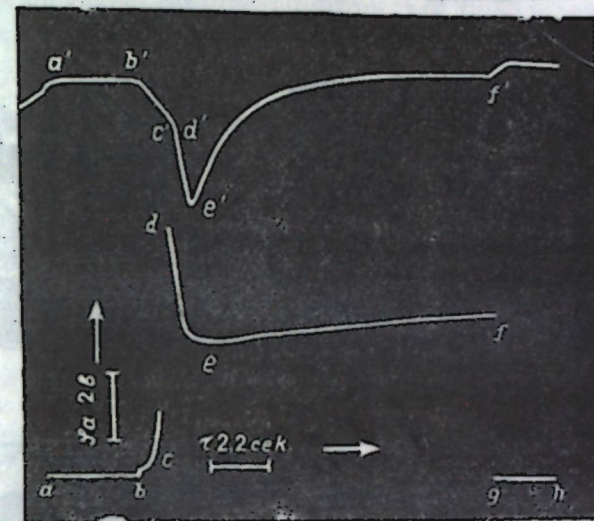


Рис. 9. Изменение блеска и анодной поляризации во времени при электрополировке цинка в 2 н. $ZnSO_4$. $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$

поверхности анода покрыта кристаллами сернокислого цинка. Дальнейшее падение анодной поляризации на участке кривой de обусловлено, вероятно, тем, что вследствие громадного падения напряжения на границе металл — раствор происходит разогревание электролита, в результате чего выпадающая соль растворяется и облегчает электрохимическое растворение анода. Некоторое увеличение поляризации на участке кривой ef объясняется возрастанием концентрации электролита в прианодном слое после растворения кристаллов сернокислого цинка. При выключении поляризующего тока (точки f и f') наблюдается резкий спад потенциала и небольшое увеличение блеска, вызванное выравниванием концентрации электролита у поверхности анода. Для более наглядного представления описанных выше процессов на рис. 10 представлены отдельные кинокадры, показывающие изменение внешнего вида поверхности цинкового анода при электрополировке в 2 н. $ZnSO_4$.

При рассмотрении снимков становится очевидным, что электрополировка цинка в сернокислых растворах тесно связана с образованием и растворением кристаллов соли. Кристаллизация сернокислого цинка из пересыщенного раствора начинается с нижней части анода (кадры 2—12) и постепенно распространяется к центру образца. Первоначальное образование соли по краям образца обусловлено, вероятно, различной плотностью тока, а следовательно, и различной скоростью растворения цинка на отдельных участках поверхности анода.

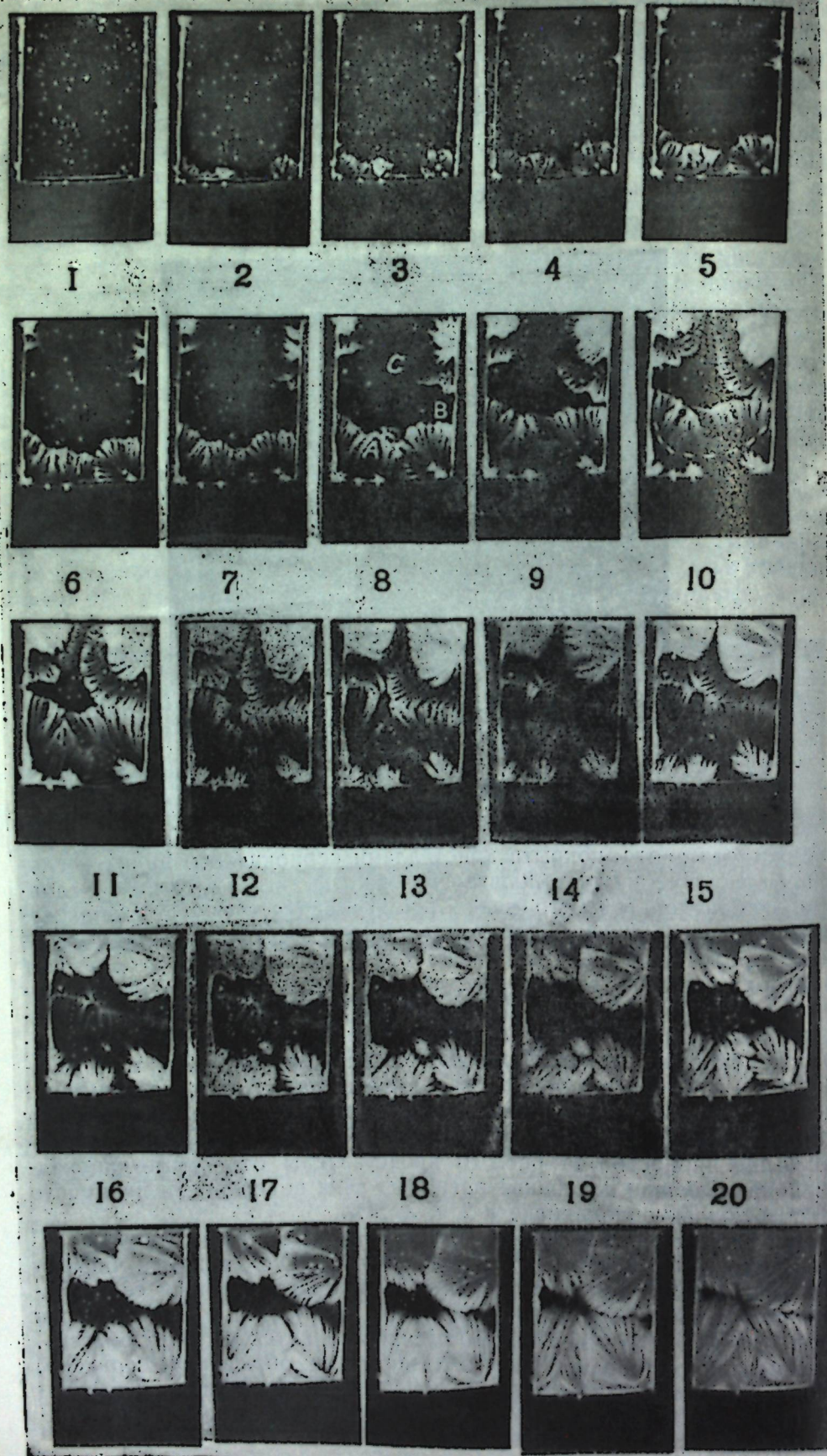


Рис. 10. Отдельные кадры киноплёнки, снятые в процессе электрополировки

Кристаллы соли (А) продвигаются по поверхности анода, вслед за более насыщенной зоной эффективного растворения (блестящая вогнутая полоса В), в то время как середина образца (С) растранивается и остается матовой. После того, как большая часть поверхности покрывается кристаллами (кадры 20—24), происходит их растворение с непрерывным увеличением блеска поверхности.

По отдельным фотоснимкам трудно судить об изменении блеска поверхности цинкового образца со временем электрополировки, так как на фотографиях теряется впечатление зеркального блеска, и поверхность кажется темной. Поэтому для определения изменений блеска полируемой поверхности, представленной на этих снимках, была построена соответствующая кривая блеска. Для этого киноплёнка помещалась в фотоувеличитель, и изображение образца проектировалось на поле фотозлемента. Зная скорость движения пленки при киносъемке, а следовательно, и время между отдельными кадрами, и измеряя силу фототока при проектировании отдельных кадров на фотозлемент, можно построить кривую зависимости силы фототока от времени.

Построенная таким образом кривая представлена на рис. 11. Как видно из рисунка, полученная кривая изменения фототока со временем электрополировки идентична представленной ранее на рис. 9 кривой блеска, что позволяет более надежно сравнивать блеск поверхности с изменениями микроструктуры и анодной поляризации в процессе электрополировки. При сопоставлении микроизменений поверхности с кривой, демонстрируемой на рис. 11, видно, что сила фототока резко уменьшается, когда большая часть поверхности подвергается травлению (кадры 2—3 и участок кривой *bc*). Далее, когда растущие кристаллы достигают середины образца (кадры 11—15), наблюдается непродолжительная задержка спада кривой блеска (*cd*) и затем, по мере распространения кристаллов по поверхности анода (кадры 16—24), сила фототока вновь уменьшается (участок *de*).

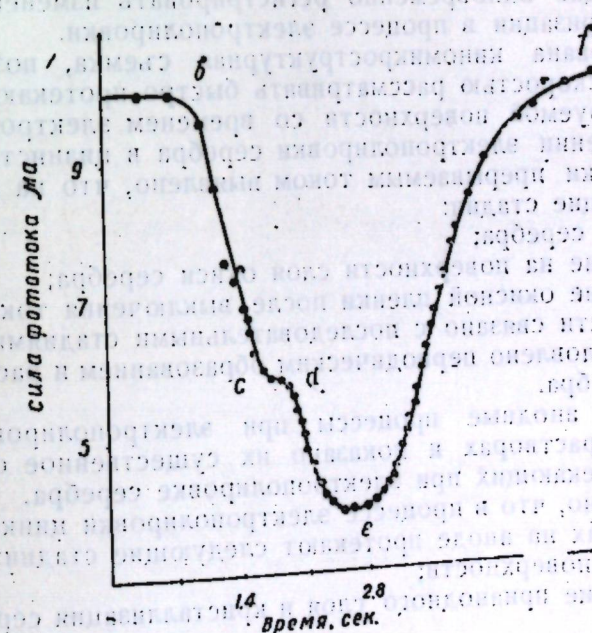


Рис. 11. Изменение фототока со временем электрополировки цинка в 2 н. ZnSO_4 ; $i_a = 1 \text{ А/см}^2$ (кривая построена по киноплёнке).

Минимальная отражательная способность отвечает состоянию поверхности, представленному кадрами 24 и 25, и последующее увеличение фототока обусловлено растворением кристаллов соли, закрывающих блестящую поверхность.

Таким образом, при комплексном изучении электрополировки серебра и цинка с одновременной осциллографической записью изменений поляризации анода и блеска полируемой поверхности со временем электролиза, наряду с микрокиносъемкой, становится очевидным, что механизм электрополировки этих металлов существенно различен.

В литературе весьма сложные процессы электрополировки различных металлов обычно объясняют какой-либо одной теорией, что неизбежно приводит к упрощению механизма электрополировки. Каждая из выдвигаемых теорий характеризует лишь отдельные стороны электрополировки и не учитывает всех специфических особенностей этого сложного процесса. Так, электрополировка металлов объясняется, с одной стороны, образованием в прианодном слое вязкой пленки [7] и, с другой — образованием на полируемой поверхности окисных соединений [8]. сторонники иного механизма электрополировки противопоставляют этим теориям свои, отмечая, что основными являются диффузионные процессы [9] или процессы определенного микроэлектрохимического травления поверхности [10].

Очевидно, что механизм электрополировки различных металлов нельзя во всех случаях объяснить каким-либо одним фактором процесса, например, диффузией, адсорбцией, микроэлектрохимическим травлением поверхности и др. Чаще всего при электрополировке металлов определяющее значение имеет не один какой-либо из перечисленных факторов, а несколько, хотя в отдельных случаях доминирующая роль может принадлежать одному из них.

Выводы

1. Предложены новые методы изучения электрополировки металлов, позволяющие одновременно регистрировать изменения блеска и анодной поляризации в процессе электрополировки.

2. Использована киномикроструктурная съемка, позволяющая с замедленной скоростью рассматривать быстро протекающие изменения на полируемой поверхности со временем электрополировки.

3. При изучении электрополировки серебра в цианистых растворах периодически прерываемым током выявлено, что на аноде протекают следующие стадии:

- 1) травление серебра;
- 2) образование на поверхности слоя окиси серебра;
- 3) растворение окисной пленки после выключения тока. Сглаживание поверхности связано с последовательными стадиями анодного процесса и обусловлено периодическим образованием и растворением слоя окиси серебра.

4. Изучены анодные процессы при электрополировке цинка в сернокислых растворах и показано их существенное отличие от процессов, протекающих при электрополировке серебра.

5. Установлено, что в процессе электрополировки цинка в сернокислых растворах на аноде протекают следующие стадии:

- 1) травление поверхности;
- 2) пересыщение прианодного слоя и кристаллизация сернокислого цинка;
- 3) растворение и удаление с поверхности кристаллов соли. При этом обнаружено, что блеск поверхности увеличивается после растворения кристаллов сернокислого цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947;
Uhlig H. Trans. Electrochem. Soc., 78, 265 (1940);
Springer R. Z. Elektrochem., 46, 3 (1940).
2. Попков А. П., Ваграмян А. Т. Изв. АН СССР, Сер. хим., 6, 967 (1954).
3. Шпитальский Е. Охранное свидетельство № 46537 от 19 января 1911 г., Рос. пат. 23896, 30.IV 1913.
4. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии, I, Москва, 1954.
5. Ваграмян А. Т. Авторское свидетельство № 3722853/II от 30.12 1947.
6. Ваграмян А. Т., Попков А. П. ДАН СССР, 102, 547 (1955).
7. Jacquet P. Nature, 135, 1076 (1935); Trans. Electrochem. Soc., 69, 629 (1936); *Atomes*, № 83, 39 (1953).
8. Ваграмян А. Т., Попков А. П. ДАН СССР, 102, 297 (1955);
Фортунов А. В., Финкельштейн А. В. ДАН СССР, 90, 5 (1953);
Артамонов Б. П. и др. Сборник статей к 25-летию ГИПХ, Госхимиздат, 1939;
Ильголев П. В., Томашов Н. Д. ДАН СССР, 100, 327 (1955).
9. Elmore W. J. Appl. Phys., 10, 724 (1939); 11, 797 (1940);
Pinner R. Electroplating, 6, 444 (1953).
10. Воздвиженский Г. С. ДАН СССР, 59, 1587 (1948); Изв. Казанского филиала АН СССР, 1, 99 (1950).

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

К. П. Баташев

Ленинградский политехнический институт имени М. И. Калинина

Электролитический способ выравнивания поверхности в настоящее время может быть использован для обработки большинства металлов. В отдельных отраслях техники электролитическая полировка оказывается единственно возможным способом обработки поверхности изделий из алюминия, никеля, твердых и жаростойких сплавов и тонкостенных изделий сложного профиля. При исследовании физико-химических свойств металлов электролитический способ полировки позволяет удалить поверхностный слой и проникнуть в толщу металла без изменения свойств последнего. Это открывает возможность изучения как поверхностных, так и внутренних слоев металла после его термической, пластической и других видов обработки.

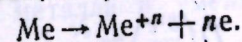
Область применения электрополировки может быть значительно расширена в случае более полного изучения этого сложного явления.

На механизм электролитического выравнивания поверхности металла существует несколько точек зрения. Общими в этих взглядах являются следующие положения:

1. В процессе электрополировки поверхность анода покрыта вязким слоем раствора, насыщенного продуктами анодного растворения.
2. Большая скорость растворения выступов происходит в связи с повышенной на них концентрацией силовых линий электрического тока.

В отношении факторов, обуславливающих поддержание на выступах повышенной плотности тока, в настоящее время имеются различные высказывания.

Основоположник электролитического способа выравнивания поверхности металла Е. И. Шпитальский [1] указал на принципиальные особенности электрического режима, обуславливающего превращение матовой поверхности растворимого анода в полированно-блестящую. Такое превращение наступает только при анодной поляризации растворимого анода, отвечающей предельному току для процесса



На основании этого Шпитальский считал возможным рекомендовать метод снятия $I-E$ кривой для определения состава и концен-

трации раствора, пригодных для электрополировки. В отношении природы полирующего раствора Шпитальский высказал мысль, что такой раствор обязательно должен образовывать комплексные ионы с растворимым металлом.

Впервые механизм электролитической полировки был изложен в работе П. Жаке [2]. Согласно взгляду Жаке, в условиях, отвечающих электрополировке, поверхность анода покрывается тонкой пленкой раствора, насыщенного продуктами анодного растворения. Этот раствор или жидкая прианодная пленка обладает большей, чем исходный электролит, вязкостью, удельным электрическим сопротивлением и удельным весом. Из-за большего удельного веса эта прианодная пленка стекает с выступов, заполняет впадины и располагается над поверхностью горизонтально расположенного анода.

Так как толщина прианодной пленки над выступом будет меньше, чем над впадиной, омическое сопротивление электролита между катодом и выступом оказывается наименьшим, в результате чего плотность тока на последнем будет больше по сравнению с таковой во впадине. Такое распределение плотности тока между выступом и впадиной приведет к более быстрому растворению выступа и сглаживанию поверхности анода.

При всей наглядности механизма электрополировки, предложенного Жаке, имеются серьезные возражения против такого объяснения явлений сглаживания поверхности растворимого анода. К числу таких возражений относятся: малое различие в омических сопротивлениях отдельных участков прианодной пленки и нормальная полируемость анода, расположенного над катодом. В последнем случае прианодная пленка будет непрерывно удаляться с выступов и из впадин. Еще сложнее будет картина расположения прианодной пленки при электрополировке с бурным газовыделением.

В 1939 году В. Эльмор [3] высказал диффузионную теорию механизма электролитической полировки металлов. Исходя из установленного факта, что процесс электрополировки имеет место при анодной поляризации, отвечающей предельному току, Эльмор подошел к рассмотрению явления электрохимического сглаживания поверхности растворимого анода с точки зрения диффузионной кинетики электродных реакций. Для объяснения диффузионного механизма электролитической полировки Эльмор принимает, что при прохождении электрического тока растворенный металл переносится из прианодного слоя в электролит только за счет диффузии. В этом случае сила тока на участке анода площадью, равной A , определяется из уравнения

$$I = -AFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

где I — сила тока,
 A — площадь анода,
 F — число Фарадея,
 D — коэффициент диффузии.

Ввиду того, что градиент концентрации у выступов анода выше, чем во впадинах, растворение выступов происходит более интенсивно, и поверхность анода становится более гладкой.

Для теоретического обоснования диффузионного механизма электролитической полировки Эльмор, решая уравнение диффузии

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t},$$

вывел зависимость ток — время для концентрационного слоя, сделав

предположение, что ионы меди не участвуют в переносе электрического тока, а удаляются от анода только диффузией. Эта зависимость в окончательном виде имеет следующий вид:

$$i_0 t_0^{1/2} = \frac{1}{2} C_m A F (nD)^{1/2} = \text{const},$$

где i_0 — сила тока,

t_0 — время, необходимое для образования диффузионного слоя с максимальной концентрацией меди (C_m).

Экспериментальные данные, полученные Эльмором, хорошо согласуются с вышеприведенным уравнением. На основании проведенной работы Эльмор сделал ряд практических выводов для техники электрополировки:

1) для данной концентрации раствора электрополировка происходит с наименьшим съемом металла, если концентрационный слой образован наибольшим током;

2) величина анодной поляризации не должна превышать значений, при которых возникают явления пассивности.

В работах Н. П. Федотьева с сотрудниками [4] и А. И. Левина [5] высказывается мнение, что в процессе электрополировки на поверхности растворимого анода образуется оксидная пленка. По мнению А. И. Левина эта оксидная пленка механически разрушается на выступах и тем самым обеспечивает на последних большую плотность тока, в результате чего происходит сглаживание поверхности растворимого анода.

В 1948 году Г. С. Воздвиженский [6] высказал точку зрения, согласно которой ведущим процессом электрополировки является микроэлектрохимическое травление поверхности металла и первоочередное растворение наиболее активных ее элементов, относящихся к кристаллографической решетке или продуктам ее разрушения.

Нами [7] была высказана точка зрения, в которой рассматривается участие разряда аниона в механизме электролитической полировки металлов. При рассмотрении данного вопроса мы исходили из следующих положений. Известно, что электрополировка имеет место при анодной поляризации, отвечающей предельному току. Это справедливо как для полировки без газовыделения, так и с бурным газовыделением.

При поляризации растворимого анода, в условиях предельного тока, поверхность электрода покрыта слоем адсорбированных анионов и диффузионным слоем раствора, насыщенного продуктами анодного растворения.

На участке предельного тока, отвечающего электрополировке, создаются благоприятные условия для разряда анионов.

При неравномерности электрического поля на рельефной поверхности, а именно большего градиента электрического поля на выступах, последние оказываются наиболее благоприятными участками для преимущественного разряда анионов.

Разряд аниона вызывает местное изменение физико-химических свойств прианодного слоя, способствующее поддержанию на выступах большего концентрационного градиента и большей плотности тока, а следовательно, и более быстрому их растворению. Так, например, разряд аниона может вызвать увеличение кислотности у выступа, что должно привести к повышению растворимости соли переходящего в раствор металла и уменьшению вязкости прианодного слоя.

В связи с тем, что скорость процесса, обусловленного разрядом аниона, увеличивается с повышением анодной поляризации, оптималь-

ное выравнивание рельефа растворимого анода наблюдается при максимально возможном значении потенциала на участке предельного тока. Наивысшим значением анодной поляризации при электрополировке является величина, несколько меньшая той, при которой наступает устойчивая покровная пассивность растворимого анода или начинается массовый разряд аннона. Так, в растворах ортофосфорной кислоты (уд. веса 1,35) при электрополировке меди покровная пассивность отсутствует на всем участке предельного тока, т. е. до начала выделения кислорода; в то же время в случае электрополировки железа покровная пассивность железного анода наступает при 0,5 вольта. Явления покровной пассивности наблюдаются на участке предельного тока при электрополировке серебра в цианистом электролите и алюминия в сернофосфорнохромовом растворе. Исследование качества электрополировки серебра и алюминия показывает, что степень сглаживания этих металлов значительно меньше, чем это имеет место для меди, латуни, кобальта, цинка и других металлов. Использование реверсированного тока [8] для электрополировки серебра заметно улучшает степень выравнивания поверхности, что является дополнительным подтверждением отрицательного влияния покровной пассивности на процесс электрополировки.

Исследование скорости растворения выступов и впадин в процессе электрополировки латунного анода, с глубиной рельефа от 1 до 5 микронов, показало относительно небольшое их различие во времени. Так уменьшение глубины рельефа латунного образца, электрополированного в растворах ортофосфорной кислоты уд. веса 1,35 и 1,55, составляет доли микрона в минуту. Скорость сглаживания рельефа увеличивается с повышением предельной плотности тока. Такая незначительная разница в скоростях растворения отдельных элементов рельефной поверхности является ответом на вопрос о малой разрешающей способности электролитического способа сглаживания поверхности. Если же принять во внимание изменение геометрии выступа в процессе электрополировки в сторону сглаживания его остроты, а следовательно, и потери им преимущественного положения при растворении, то становится возможным объяснить и явление остаточного рельефа на полированной поверхности.

На основании приведенных рассуждений и опытных данных нам представляется возможным рассматривать механизм электрополировки металлов состоящим из двух стадий.

Первая стадия заключается в формировании прианодного слоя, состоящего из тонкой пленки адсорбированных анионов и насыщенного раствора соли металла, обеспечивающих одинаковую скорость выхода иона металла в раствор из любого его кристалла, независимо от ориентации последнего. Продолжительность этой стадии зависит от электрического режима и может быть сокращена до нескольких секунд. Поверхность анода на этой стадии его растворения подвергается электрохимическому травлению, которое тем слабее, чем короче во времени период анодной поляризации от начала процесса до наступления предельного тока.

Вторая стадия состоит в растворении анода через тонкую пленку прианодного слоя, сформированного в первой стадии процесса. В этих условиях возникает разряд анионов, который совершается преимущественно на выступах, как участках поверхности анода, имеющих наибольший градиент электрического поля. Последнее вызывает локальное изменение физико-химических свойств прианодного слоя, обеспечивающее большую скорость растворения выступов, а следовательно, и сглаживание поверхности.

Изложенная нами точка зрения на механизм электрополировки требует дальнейшего изучения. Однако, уже сейчас имеется возможность на основании ее сделать некоторые практические выводы.

1. Раствор для электрополировки должен хорошо растворять продукты анодного процесса в условиях предельного тока.

2. Контроль электрического режима процесса электрополировки целесообразнее задавать величиной анодного потенциала.

3. Качество электрополировки повышается с увеличением анодной поляризации на участке $i - \varphi_a$ -кривой, где отсутствует пассивность. Явления покровной пассивности снижают качество полировки.

4. Процесс разряда аннона на участке предельного тока для растворимого анода является фактором, способствующим сглаживанию его поверхности.

5. Относительно низкая разрешающая способность электрополировки объясняется незначительным различием в скорости растворения выступа и впадины, которое снижается во времени в результате изменения геометрии выступа в сторону потери им свойств, способствующих его несколько более быстрому растворению.

На основании рассмотрения изложенных взглядов на процесс электрополировки можно сделать некоторые обобщения.

1. Электролитическое выравнивание металлов происходит в области диффузионной кинетики для реакции выхода иона металла в раствор.

2. Прианодный слой, существующий на поверхности растворимого анода в области предельного тока, подавляет электрохимическую индивидуальность отдельных структурных составляющих полируемого металла.

3. Более быстрое растворение выступов вызвано различием в градиенте электрического поля и градиенте концентрации растворимого металла у выступов и впадин.

Все, что способствует локальному разрушению прианодного слоя или повышению концентрационного градиента на выступах (разряд аннона и другие факторы), ускоряет процесс выравнивания растворимого анода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпитальский Е. И. Привилегия № 23896 (1913).
2. Jacquet P. A. Trans. Electrochem. Soc., 69, 629 (1936); La Technique Modern, 16, 17 (1939).
3. Elmore W. C. J. Applied Physics, 10, 724 (1939); 11, 797 (1940).
4. Артамонов В. П., Фелотьев Н. П., Разметова Н. И. Сборник статей к 20-летию ГИПХ НКХП СССР. 1939, стр. 200.
5. Левин А. И. Станки и инструменты, 1944, 3, 9.
6. Воздвиженский Г. С. ЖТФ, 18, 403 (1948).
7. Баташев К. П. Труды Ленинградского политехнического института, 1953, 6, 121.
8. Ваграмян А. Т., Попков А. П. ДАН СССР, 102, 547 (1955).

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ОБЛАСТИ ПЕРВОГО ПОДЪЕМА ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СТАЛИ В ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук

Химический институт Казанского филиала Академии наук СССР

Практика показала, что для электрополировки сталей наиболее универсальными, удобными в эксплуатации и экономически выгодными являются электролиты, составленные на базе фосфорной кислоты и хромового ангидрида. Поэтому нам кажется, что этим электролитам принадлежит большое будущее, и всестороннее изучение как самого электролита, так и тонкостей механизма электрополировки сталей в нем актуально и необходимо для рационального управления процессом.

Нами начато подробное изучение явлений, происходящих при растворении стали в одном из распространенных электролитов этой категории в широком диапазоне режимов. Настоящее сообщение является лишь началом в решении поставленной задачи.

Как известно, поляризационная кривая, получаемая при анодном растворении металла в электрополировочном электролите, состоит в большинстве случаев из трех участков: первый подъем, область предельного (диффузионного) тока и второй подъем. В области первого подъема поляризационной кривой, как правило, полировки не бывает, а происходит матовое травление металла. Участки кривой, соответствующие предельному току и второму подъему, характеризуются электролитической полировкой той или другой степени совершенства. Явления, излагаемые в настоящем сообщении, относятся к области первого подъема поляризационной кривой при анодном растворении стали и железа. Несмотря на отсутствие полировки, изучение явлений, протекающих в этой области кривой, является необходимым этапом в изучении механизма электролитической полировки. Своеобразие этих явлений, нам кажется, может помочь познать причину столь различного поведения металла в разных областях поляризационной кривой при растворении его в электрополировочном электролите и вместе с этим — подготовить почву для раскрытия истинного механизма электрополировки.

Основные исследования проводились с образцами углеродистой стали 50 в электролите следующего состава: H_3PO_4 — 70%, CrO_3 — 14%, H_2O — 16%. Поляризационная кривая, снятая при 80°С и микро-

фотографии образцов, обработанных при режимах, соответствующих отдельным точкам кривой, приведены на рис. 1.

Подготовка поверхности образцов производилась наждачной бумагой.

При плотностях тока до $0,7 \text{ а/дм}^2$ даже при продолжительной поляризации заметных невооруженным глазом изменений поверхности не происходит, тогда как выше этой плотности на поверхности образуется слой рыхлой черной массы. При еще более высоких плотностях тока масса приобретает коричневый оттенок, а при плотности тока около $2,9 \text{ а/дм}^2$ наступает выделение кислорода, и темная масса не образуется. Далее, при плотностях тока до 20 а/дм^2 , происхо-

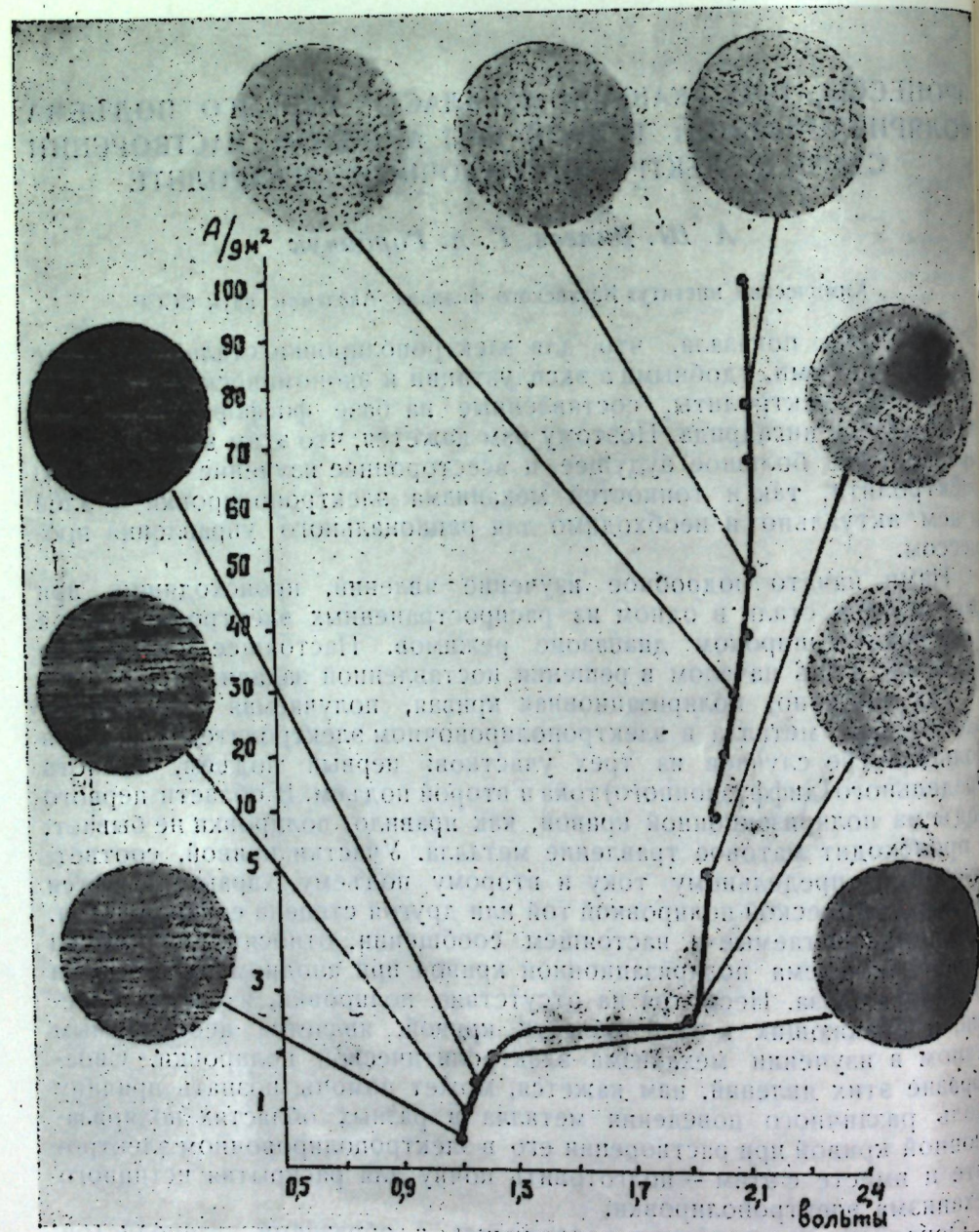


Рис. 1.

дит полировка с различными дефектами: с выявлением микроструктуры, с образованием мелких выступов, покрытых фосфатами железа и с дефектами, связанными с выделением кислорода [1]. Выше 20 а/дм^2 происходит нормальная полировка.

Ранее нами было показано [2], что при поляризации образца токами малой плотности, не превышающей $0,7 \text{ а/дм}^2$, растворение идет в глубине образца, почти не затрагивая тонкого поверхностного слоя металла, почему и заметных невооруженным глазом изменений поверхности не происходит даже при продолжительной поляризации. Растворение металла в глубине образца идет с обратным выделением железа в виде высокодисперсной черной рыхлой массы. Эта масса лежит под тонкой металлической пленкой.

Для объяснения отмеченного явления нами была предложена следующая гипотеза. В электрополировочном электролите, содержащем хромовые кислоты, поверхность металла пассивируется. Образующаяся пассивная пленка неоднородна, и некоторые ее участки играют роль растворимых анодов возникающих микроэлементов. При анодной поляризации пассивированного образца током малой плотности в первые моменты электролиза возникают дополнительные анодные участки, которые по мере хода процесса не разрабатываются, а превращаются в тончайшие каналы, по которым электролит транспортируется в глубину образца, а продукты растворения — на его поверхность.

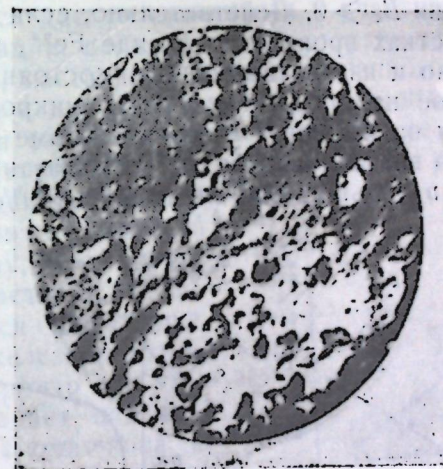
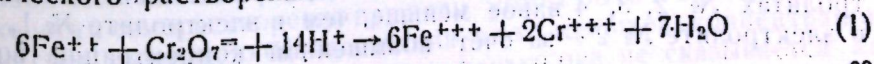


Рис. 2.

На рис. 2 показан электронномикроскопический снимок поверхности образца, поляризованного в течение четырех часов при анодной плотности тока $0,1 \text{ а/дм}^2$ (увеличение 23 000). На нем видны отдельные раковины, являющиеся входными отверстиями в эти каналы. Густота этих раковин (каналов) неодинакова на разных участках поверхности. Эти тончайшие каналы не вносят существенных изменений в макроскопическую картину поверхности; разрушение металла идет в глубину по образовавшимся каналам. Эта своеобразная активация очагов растворения является следствием расхода пассиватора — хромовых кислот, содержащихся в электролите, на окисление двухвалентных ионов железа, образующихся в процессе электрохимического растворения:



Активация очагов растворения приводит к усилению работы микроэлементов на этих участках. Чем глубже идет фронт растворения, тем труднее становится доступ бихромат-иона к участкам растворения, тем сильнее происходит саморастворение. Через 27 часов поляризации при плотности тока $0,1 \text{ а/дм}^2$ скорость саморастворения достигает более чем двухсоткратной величины по сравнению с неполяризованным состоянием.

При повышенных плотностях тока число новых очагов растворения на поверхности увеличивается, и они охватывают практически всю поверхность. В этих условиях ($d_a > 0,7 \text{ а/дм}^2$) слой рыхлой черной массы образуется уже на поверхности образца.

Описанные явления характерны не только для стали 50. Аналогичные результаты наблюдаются при поляризации как армо-железа, так и сталей всех марок, независимо от их состава и структуры. Разница заключается только в скоростях процесса саморастворения.

Изучение эффективных выходов металла по току подтвердило высказанную гипотезу о механизме процесса с качественной стороны. Эффективный выход металла по току ($B_{\text{эфф}}$) измеряется убылью веса образца как от анодного растворения (B^a), так и от саморастворения (B_c). Убыль веса образца от саморастворения, в свою очередь, определяется разностью веса металла, перешедшего в раствор на анодных участках микропар и выделившегося на катодных участках. Ввиду сложности процесса, отдельно определить B_a и B_c не представляется возможным, однако, совершенно определенно можно сказать то, что в изучаемом явлении $B_c > 0$. Действительно, если растворение железа на анодных участках происходит в виде Fe^{2+} , то обратное выделение его возможно и из трехвалентного состояния, следовательно не все растворенное на анодных участках микроэлементов железо обратно выделится на катодных участках. Кроме того, на катодных участках возможно восстановление Cr^{6+} . Высказанное подтверждается опытом — $B_{\text{эфф}}$ в большинстве случаев $> 100\%$.

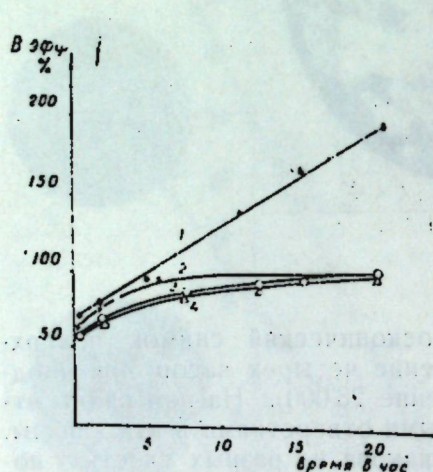


Рис. 3.

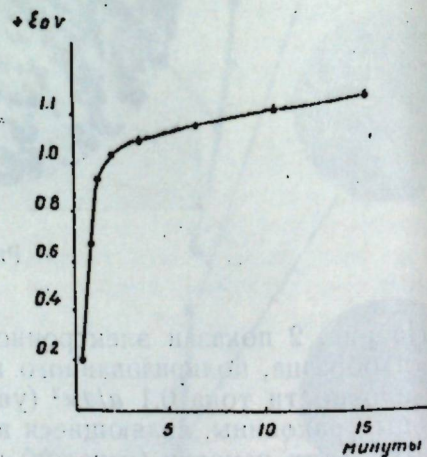


Рис. 4.

На рис. 3 приведены кривые изменения эффективных выходов металла по току при поляризации током плотности $0,1 \text{ а/дм}^2$, $T = 80^\circ \text{C}$ в электролитах с различным содержанием окислителя. Состав электролитов приведен в табл. 1. Концентрация окислителя в электролитах № 2, 3, 4 вдвое меньше, чем в электролите № 1, причем, в электролите № 2 — за счет повышенной концентрации воды, а в

Таблица 1.

№ электролитов	Состав в весовых %		
	H_2PO_4	CrO_3	H_2O
1	70,0	14,0	16,0
2	70,0	7,0	23,0
3	77,0	7,0	16,0
4	75,7	7,0	17,3

электролите № 3 — за счет повышенной концентрации фосфорной кислоты. В электролите № 4 отношение концентраций фосфорной кислоты и воды то же, что и в электролите № 1.

Выходы металла по току для электролитов № 2, 3 и 4 меньше, чем для электролита № 1, что наглядно показывает влияние окислителя на $B_{\text{эфф}}$. Это влияние, несомненно, связано с увеличением B_c , так как B_a не может быть выше 100% , тогда как $B_{\text{эфф}}$ в электролите № 1 при продолжительности поляризации 21 час достигает $\sim 190\%$, причем он возрастает пропорционально времени поляризации, т. е. чем глубже фронт растворения образца, тем больше скорость саморастворения металла, так как с углублением фронта растворения затрудняется доступ окислителя к участкам растворения, что приводит к активации, вернее — к предотвращению пассивации.

Действительно, пассивация стали в указанном электролите происходит во времени и довольно медленно. Об этом свидетельствует кривая пассивации стали 50 при погружении ее в электролит без тока при температуре 80°C , представленная на рис. 4.

Снижение концентрации окислителя в электролите в два раза приводит к тому, что доступ окислителя к участкам растворения затрудняется еще больше. Восстановление железа на катодных участках микропар при этих условиях преобладает над восстановлением бихромат-иона и, возможно, растворенное железо не успевает окислиться до трехвалентного и восстанавливается из двухвалентного же состояния. В результате $B_{\text{эфф}}$ уже не превышает 100% , хотя скорость саморастворения при этом не меньше, чем в электролите № 1. Это видно из количества образовавшейся черной массы при одном и том же времени поляризации.

На рис. 5 приведены результаты исследования влияния температуры на $B_{\text{эфф}}$. Они также подтверждают высказанные соображения по механизму процесса. При понижении температуры от 80° (кривая 1) до 60° (кривая 2) и соответствующем повышении вязкости электролита скорость диффузии окислителя падает и с самого начала процесса достигает, при данной плотности поляризующего тока, своего предельного значения. Скорость саморастворения при этом может быть и выше, чем при 80°C (за счет уменьшенной пассивации из-за меньшей концентрации окислителя на участках растворения), однако, она не сказывается на

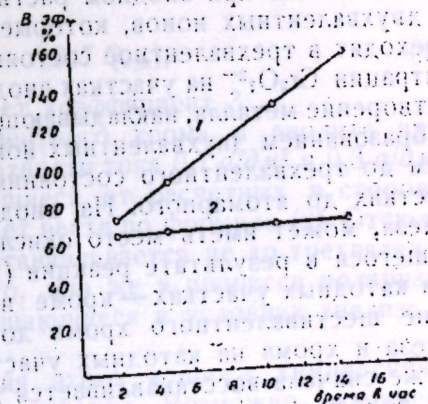


Рис. 5.

изменении $B_{эф}$ со временем поляризации, так как усиленное саморастворение компенсируется усиленным восстановлением железа на катодных участках. Тот факт, что саморастворение имеет место и оно усиливается со временем поляризации, подтверждается картиной образования и роста слоя черной массы.

Изменение $B_{эф}$ с изменением плотности поляризующего тока также подтверждает нашу гипотезу [3].

Изучение выходов металла по току дает лишь качественное и косвенное подтверждение гипотезы. Для количественного и прямого доказательства потребовалось бы, прежде всего, проверить применимость общепринятых уравнений окисления и восстановления железа и хрома к данному процессу. С этой целью была проведена аналитическая проверка уравнения (1), по которому должен производиться учет расхода пассиватора. Для этого были использованы экспериментальные данные: по убыли веса образца, подвергаемого анодной поляризации, по количеству пропущенного электричества и по количеству накопившегося в анолите трехвалентного хрома. Нами выведено уравнение, связывающее эти три величины применительно к изучаемому процессу [4]:

$$P_{Cr_p} = 0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул} \quad (2)$$

где P_{Cr_p} — количество трехвалентного хрома, накопленного в анолите, в граммах;

P_{Fe}'' — убыль веса образца при сохранении черной массы на нем, т. е. количество железа, накопленного в растворе, в граммах;

$Q_{кул}$ — количество электричества, протекшее через кулометр, в ампер-часах.

При выводе этого уравнения исходили из следующих предположений: железо при анодном растворении переходит в раствор в виде двухвалентных ионов, которые, соприкасаясь с бихромат-ионами, переходят в трехвалентное состояние. В результате уменьшения концентрации $Cr_2O_7^{2-}$ на участках анодного растворения начинается саморастворение металла, накладывающееся на анодное растворение, также с образованием двухвалентных ионов железа с последующим окислением до трехвалентного состояния и восстановлением на катодных участках до атомарного. На анодных участках, кроме растворения железа, может иметь место окисление трехвалентного хрома, накопившегося в результате реакции (1), до шестивалентного состояния, а на катодных участках — кроме восстановления железа — восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного. Восстановление железа и хрома на катодных участках происходит непосредственно, или же сначала восстанавливается водород, а затем активный атомарный водород восстанавливает близлежащие ионы железа и хрома. Опыты больше говорят в пользу последнего механизма. Однако расход электронов как в том, так и в другом случае одинаков, поэтому в конечном результате различие механизмов восстановления не сказывается.

Восстановленное железо остается на образце в виде черного порошка под сохранившейся металлической пленкой; восстановленный хром переходит в раствор и накапливается в околоанодном пространстве в виде соединений трехвалентного хрома, количество которых можно определить анализом анолита. В анолите, кроме того, накапливаются соединения железа, перешедшего в раствор от анодного растворения, и то количество саморастворенного железа, которое не успело выделиться на катодных участках. Накопленное в анолите

те железо можно определить аналитически или же по убыли веса образца в процессе поляризации.

В выведенном уравнении все три величины определяются экспериментально. Поэтому, если все исходные предположения справедливы, то при подстановке в него экспериментальных данных должно получиться тождество.

Следует, однако, отметить, что это же уравнение получается, если при выводе исходить из предположения о восстановлении железа на катодных участках не из трехвалентного состояния, а из двухвалентного. Оно же получается, если расчеты вести в предположении, что железо переходит в раствор в виде Fe^{2+} , а активация участков растворения происходит за счет восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} на катодных участках микроэлементов; то же самое получается, если предположить, что железо растворяется в виде одновалентных ионов с последующим окислением в объеме анолита до трехвалентного.

Таким образом, выведенная зависимость не позволяет провести экспериментальную проверку механизма окислительно-восстановительного процесса в отношении железа, однако, она дает возможность сделать это в отношении хрома.

Если исходить из предположения, что Cr^{6+} восстанавливается не до Cr^{3+} , а до Cr^{4+} , то получается уравнение:

$$P_{Cr_p} = \frac{3}{2} (0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул}). \quad (3)$$

Следовательно, в отличие от (2) правая часть уравнения получает коэффициент $\frac{3}{2}$. Если же исходить из предположения, что Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} , то получается уравнение:

$$P_{Cr_p} = 3 (0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул}), \quad (4)$$

т. е. правая часть уравнения получает коэффициент 3.

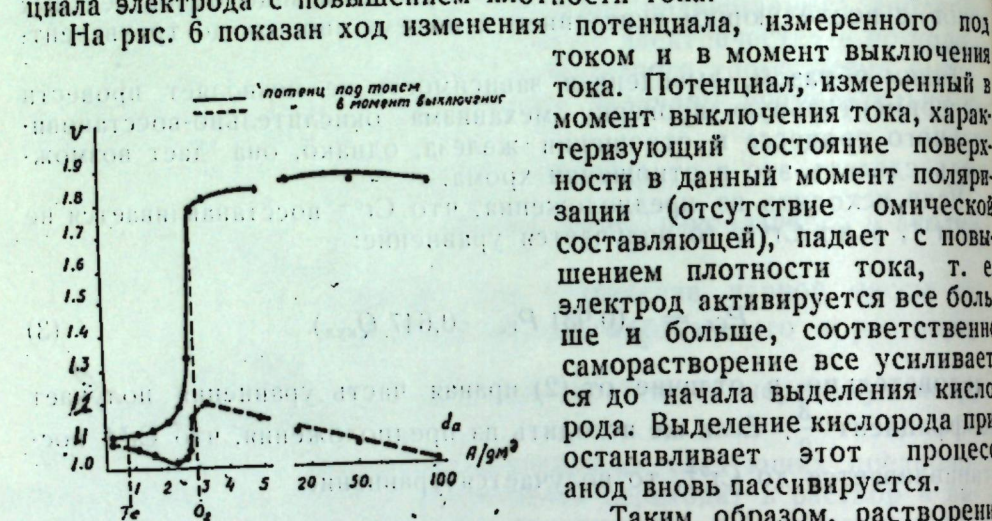
Определение количества трехвалентного хрома в анолите при поляризации стали 50 при анодной плотности тока $0,1 \text{ а/дм}^2$ и $0,3 \text{ а/дм}^2$ дало результаты, сильно отклоняющиеся от расчетных в сторону завышения (2,5—2,8 раза), если расчет вести по формуле (2). Отсюда можно предположить, что хром восстанавливается не до трехвалентного состояния, а до пятивалентного, или же в процессе поляризации образуются комплексы, не разрушающиеся в условиях анализа и искажающие результат анализа.

Опыты, проведенные для решения этого вопроса химическими приемами, не подтвердили эти предположения. Возможно, отмеченная аномалия относится к процессу восстановления хрома на катодных участках микроэлементов в специфических условиях процесса коррозии в глубине образца под металлической пленкой, поэтому воспроизвести процесс в таком виде в иных условиях не удастся.

Эти опыты показывают, что при количественных расчетах химических и электрохимических процессов следует быть осторожным в применении существующих положений и уравнений окислительно-восстановительных процессов в присутствии железа, фосфорной кислоты и хромового ангидрида. Нами пока не решен поставленный вопрос о механизмах химических процессов, протекающих при анодной поляризации сталей в указанном электролите, однако, выяснена необходимость обстоятельно заниматься их изучением, ибо соединения, образующиеся в процессе электрополировки в околоанодном

пространстве и их взаимодействие с анодом, несомненно, оказывают существенное влияние на ход процесса.

Мы подробно остановились на изучении явлений, протекающих при поляризации сталей в условиях разрушения металла под его тонкой пленкой. Как уже было сказано выше, подобное разрушение происходит при плотностях тока до $\sim 0,7 \text{ а/дм}^2$, выше которой — до $2,8 \text{ а/дм}^2$ — происходит разрушение металла с образованием черной массы на поверхности образца. Этот процесс, несомненно, имеет тот же механизм, что и в изложенном выше случае, с той лишь разницей, что здесь активируется вся поверхность образца, и разрушение металла идет общим фронтом с самого начала растворения. Скорость саморастворения возрастает до тех пор, пока не наступит выделение кислорода. Об этом свидетельствует изменение потенциала электрода с повышением плотности тока.



Таким образом, растворение сталей в электрополировочном электролите в области первого подъема поляризационной кривой — до наступления скачка поляризации — характеризуется отрицательным дифференц-эффектом, т. е. наложением усиленного саморастворения металла на анодное растворение. Саморастворение сопровождается обратным выделением растворенного металла в виде высокодисперсной массы. Такая же картина наблюдается и в случае растворения других металлов в аналогичных условиях.

В случае железа и сталей, алюминия и его сплавов обратное выделение происходит в виде высокодисперсного черного порошка, а в случае меди и ее сплавов — в виде темно-красного порошка. Это явление затушевывает процесс анодного растворения и не дает возможности изучать декристаллизацию в условиях поляризации металла токами малой плотности по структуре поверхности, полученной от растворения.

Дальнейшему ходу поляризационной кривой соответствует процесс выделения кислорода и, следовательно, образование на поверхности металла окислов, которые, несомненно, также накладывают свой отпечаток на ход электродекристаллизации металла.

Следующим этапом наших исследований будет являться изучение растворения в условиях выделения кислорода.

Описанное явление, нам кажется, имеет значение не только с точки зрения изучения механизма электрополировки. Оно может иметь значение и при выяснении механизмов коррозионного разрушения, пассивирования и защиты металла в соответствующих условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валеев А. Ш., Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А. Известия КФАН СССР, серия хим. наук, № 2, 63—71 (1955).
2. Воздвиженский Г. С., Валеев А. Ш., Горбачук Г. А. ДАН СССР, 108, 299—301 (1956).
3. Воздвиженский Г. С., Валеев А. Ш., Горбачук Г. А. Известия КФАН СССР, серия хим. наук, № 3, 63—67 (1957).
4. Валеев А. Ш., Горбачук Г. А. Известия КФАН СССР, серия хим. наук, № 3, 69—74 (1957).

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В ПОЛИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

С. М. Тиринская

В процессе электрополировки металлов, помимо анодного растворения, протекают и другие процессы, влияющие на ход процесса. В частности, это выделение кислорода, которое приводит к образованию окислов на поверхности металла. Эти окислы могут влиять на дальнейшее растворение металла, так как они могут образовывать защитную пленку, которая замедлит процесс. Кроме того, выделение кислорода приводит к изменению состава электролита, что также может повлиять на процесс. Поэтому при изучении анодного поведения сталей необходимо учитывать все эти факторы.

Содержание углерода в исследуемых образцах

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Углерод, %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Содержание углерода, %	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В ПОЛИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

С. М. Тиранская

Днепропетровский химико-технологический институт

Из всех факторов, влияющих на процесс электрополировки, наименее изученными являются состав и структура металла.

Металлы и сплавы по возрастанию трудности электрополировки можно расположить в следующем порядке: аустенитные нержавеющие стали, ферритные нержавеющие стали, чистый алюминий, электролитические покрытия из никеля и серебра, нейзильбер, медь, патронная латунь, углеродистые стали. Следовательно, из всех технически важных сплавов углеродистые стали полируются наиболее трудно.

Выяснить причины, затрудняющие полировку углеродистых сталей, состав которых изменяется в широких пределах, можно только учитывая влияние их состава и структуры.

Для исследования влияния состава и структуры углеродистых сталей на их анодное поведение в полирующих электролитах были взяты стали девяти марок (ст. 10, 15, 45, 50, 55, 65, У7, У8, У10) и армко железо (с содержанием углерода от 0,035 до 1,1% С), состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Содержание углерода в исследуемых образцах

	Армко-железо	Марка стали									Чугун
		10	15	45	50	55	65	У7	У8	У10	
% С по данным химического анализа	0,035	0,12	0,16	0,45	0,48	0,60	0,68	0,69	0,81	1,0	4,0
Принятые обозначения	0	10	15	45	50	55	65	У7	У8	У10	4

Эти материалы в зависимости от содержания углерода имели структуру: феррита, феррита и перлита (в разном количественном соотношении); перлита, перлита и цементита. Для выяснения влияния структуры при одном составе сталей образцы подвергались термообработке.

Анодное поведение углеродистых сталей в зависимости от состава и структуры изучалось методом вольтамперных [1, 2] и, главным образом, поляризационных кривых [3] в полирующих электролитах, состав которых приведен в таблице 2.

Таблица 2

Состав электролитов для полировки			
Состав	№ 1	№ 2	№ 3
H ₃ PO ₄ (уд. веса 1,62), мл . .	650	800	1000
H ₂ SO ₄ (уд. веса 1,81), мл . .	150	150	—
H ₂ O, мл	150	50	—
CrO ₃ , г	50	100	200
Удельный вес электролита . .	1,62	1,72	1,78

Как видно из рис. 1, 2, 3, 4, вольтамперные и поляризационные кривые для всех сталей в трех исследованных электролитах имеют большое сходство.

На кривых имеется пять характерных участков с двумя скачкообразными изменениями потенциалов. Своеобразный вид кривых можно объяснить следующим образом. Первый участок кривой — а — б (рис. 4). Он отвечает активному состоянию металла, при котором идет его растворение; с увеличением поляризующего тока потенциал возрастает незначительно от $-0,2$ до $+0,1$ в. По мере увеличения плотности поляризующего тока создаются условия (концентрационная и химическая поляризация и более глубокое проникновение кислорода в поверхность металла) для перехода металла из активного в пассивное состояние за счет образования окисной пленки. Наступает частичная пассивация анода, сопровождающаяся первым скачкообразным изменением потенциала (от $0,2-0,3$ в до $0,6-0,8$ в). Это второй участок кривой — б — в.

Дальнейшее повышение плотности тока сопровождается незначительным изменением потенциала уже запассивированного анода. Однако, на анодах из углеродистых сталей, запассивированных окислами железа, продолжается растворение металла с образованием ионов трехвалентного железа. Этому процессу соответствует третий участок кривой — в — г.

Снова создаются условия (за счет концентрационной поляризации и еще более глубокого проникновения кислорода в поверхность металла) для нового анодного процесса — пассивации за счет образующихся окислов трехвалентного железа, что обнаруживается вторым скачкообразным изменением потенциалов до 2 в. Это четвертый участок кривой — г — д.

При этих значениях потенциалов начинается заметное выделение газообразного кислорода. Выделение газообразного кислорода возможно только на предварительно запассивированной поверхности [4, 5]. Поэтому ток, при котором происходит скачкообразное изменение потенциалов, мы называем предельным током пассивации.

С дальнейшим увеличением плотности тока потенциал анода плавно и незначительно изменяется (пятый участок кривой — д — е), а выделение кислорода все усиливается. При этих значениях тока, превышающих величину предельного тока пассивации, и интенсивном газовыделении успешно осуществляется полировка углеродистых сталей.

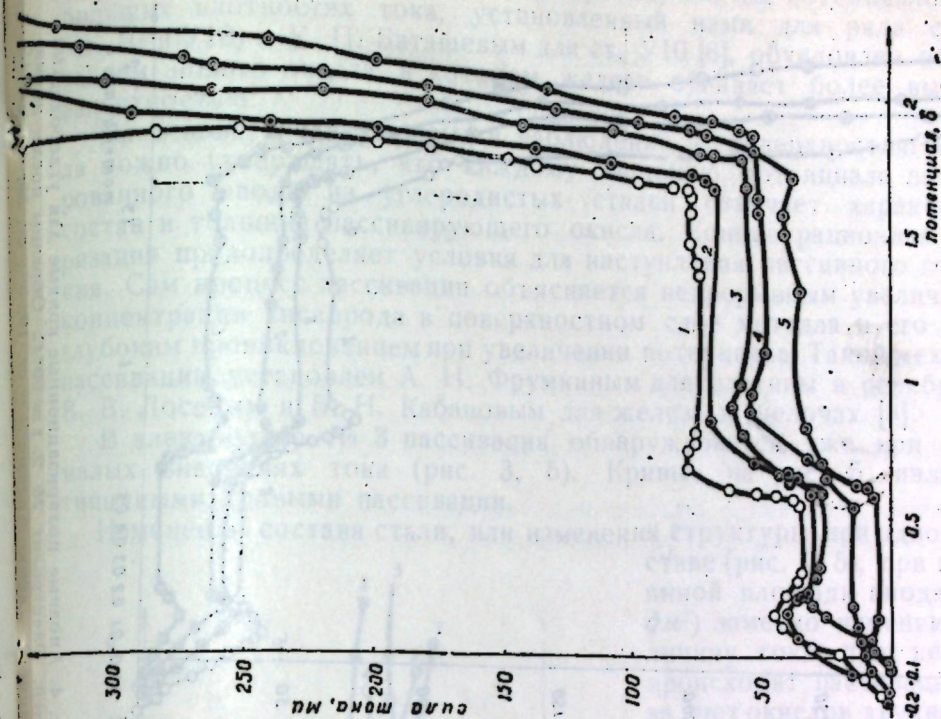


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для углеродистых сталей. Электролит № 2, $t = 60^\circ \text{C}$. Образцы после отжига: 1 — ст. 45; 2 — ст. 55; 3 — ст. 65; 4 — ст. 10; 5 — ст. У8.

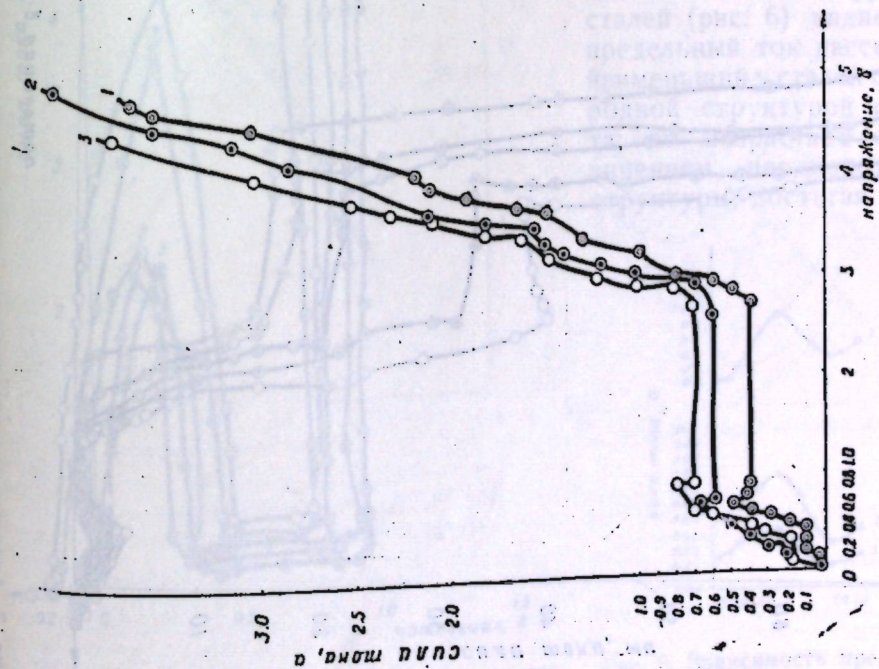


Рис. 1. Вольтамперные кривые для ст. У7 после разной термообработки. Электролит № 1, $t = 40^\circ \text{C}$. 1 — ст. У7 после прокатки; 2 — ст. У7 после отжига, 3 — ст. У7 после сфероидизирующего отжига.

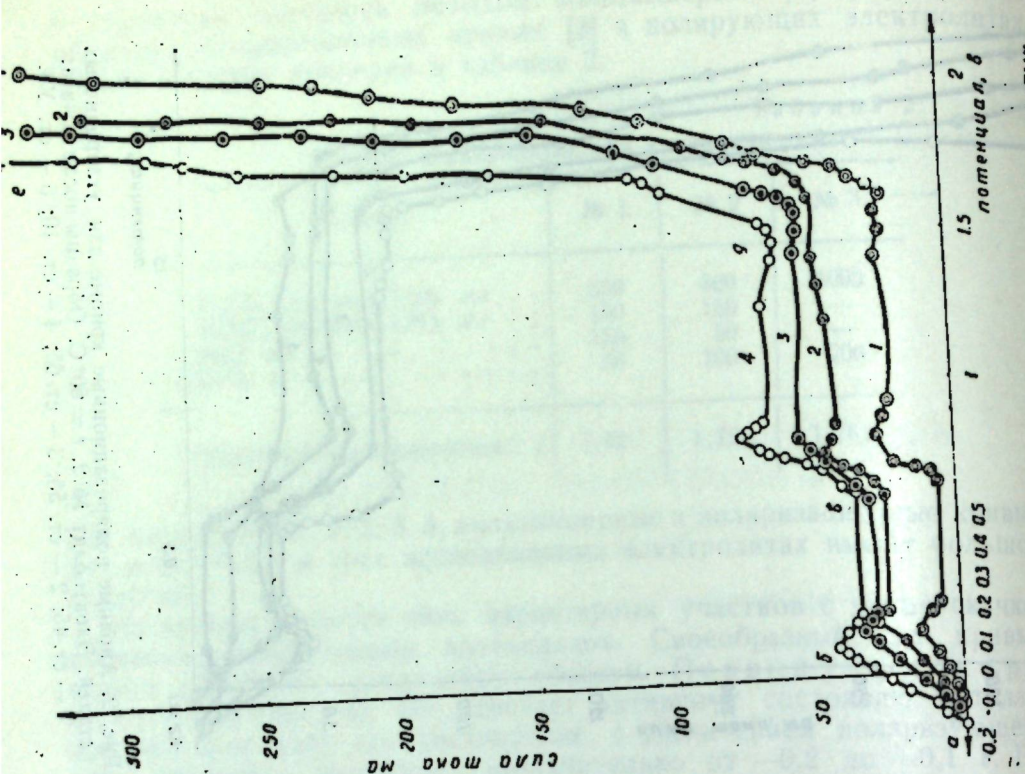


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые для углеродистых сталей после нормализации. Электролит № 3.

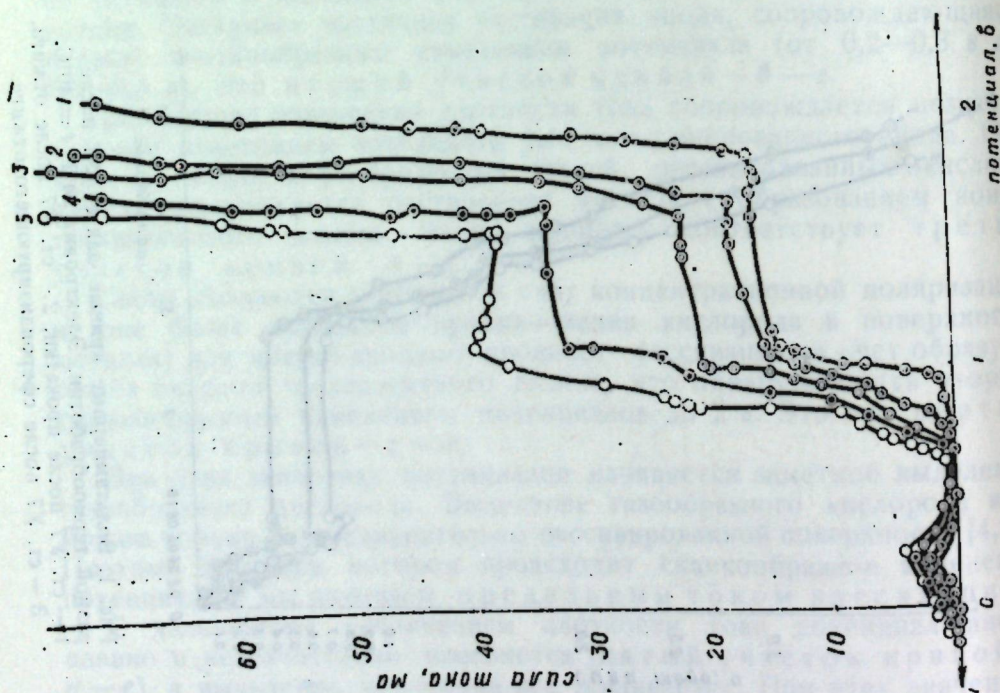


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые для углеродистых сталей при малых значениях тока. Электролит № 3, $t = 60^\circ \text{C}$. Образцы после нормализации: 1 — армко-железо; 2 — ст. 10; 3 — ст. 45; 4 — ст. У7 после отжига; 5 — ст. У7.

Возможно, что наблюдающийся (третий) скачок потенциалов при больших плотностях тока, установленный нами для ряда сталей (ст. 10 и У10) и К. П. Баташевым для ст. У10 [6], обусловлен образованием нового окисла, в котором железо обладает более высокой валентностью.

На основе анализа кривых и наблюдений за поверхностью металла можно утверждать, что каждому значению потенциала пассивированного анода из углеродистых сталей отвечает характерный состав и толщина пассивирующего окисла. Концентрационная поляризация предопределяет условия для наступления пассивного состояния. Сам процесс пассивации объясняется непрерывным увеличением концентрации кислорода в поверхностном слое металла и его более глубоким проникновением при увеличении потенциала. Такой механизм пассивации установлен А. Н. Фрумкиным для платины и серебра [7], В. В. Лосевым и Б. Н. Кабановым для железа в щелочах [8].

В электролите № 3 пассивация обнаруживается уже при очень малых значениях тока (рис. 3, 5). Кривые на рис. 5 являются типичными кривыми пассивации.

Изменения состава стали, или изменения структуры при одном со-

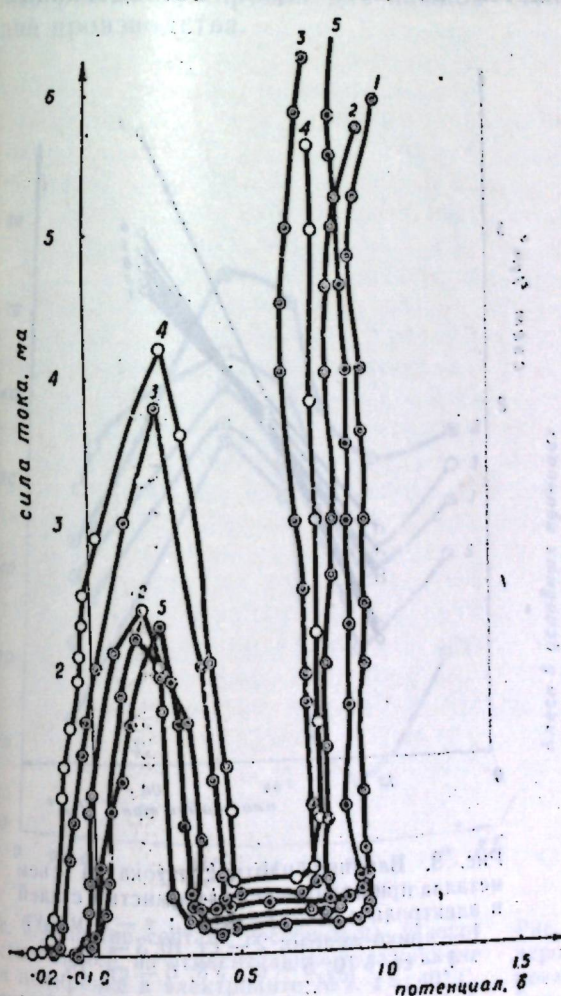


Рис. 6. Зависимость предельного тока пассивации от состава и структуры углеродистых сталей. Электролит № 3, $t = 60^\circ \text{C}$. Образцы после нормализации: 1 — армко-железо; 2 — ст. 10; 3 — ст. 45; 4 — ст. У7 после отжига; 5 — ст. У7.

ставе (рис. 1, 5), при постоянной площади анода ($0,03 \text{ дм}^2$) заметно изменяют величину тока, при которой происходит пассивация как за счет окислов двухвалентного железа (I скачок), так и за счет окислов трехвалентного железа (II скачок).

На графике зависимости предельного тока пассивации от состава и структуры сталей (рис. 6) видно, что предельный ток пассивации наименьший у сталей с однородной структурой феррита; он возрастает с увеличением неоднородности структуры, достигая макси-

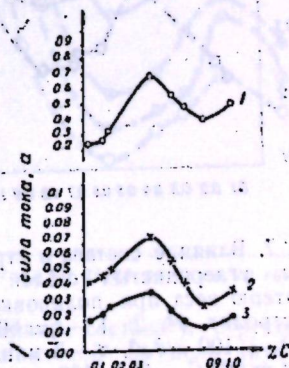


Рис. 7. Зависимость предельного тока пассивации от состава и структуры углеродистых сталей. 1 — электролит № 1; 2 — электролит № 2; 3 — электролит № 3.

му для стали с максимально неоднородной структурой, у которой 50% перлита и 50% феррита. С дальнейшим увеличением содержания углерода структура становится более однородной; преобладает перлитная составляющая, и величина тока, при которой наступает пассивность, понижается, достигая минимума для однородной перлитной стали. Появление в структуре незначительных участков цементита снова вызывает повышение предельного тока пассивации.

При одном составе стали (У7) сфероидизирующий отжиг, способствующий дифференциации фаз, повышает предельный ток пассивации (рис. 1).

Если предельный ток пассивации растет с увеличением неоднородности структуры, то величина поляризации (скачок потенциалов), напротив, тем больше, чем однороднее структура (рис. 4).

Выделение газообразного кислорода на пассивированной поверхности с однородной структурой (феррита или перлита) начинается раньше, чем на поверхности, обладающей структурной неоднородностью.

Влияние состава и структуры углеродистых сталей на предельный ток пассивации проявляется во всех трех исследованных

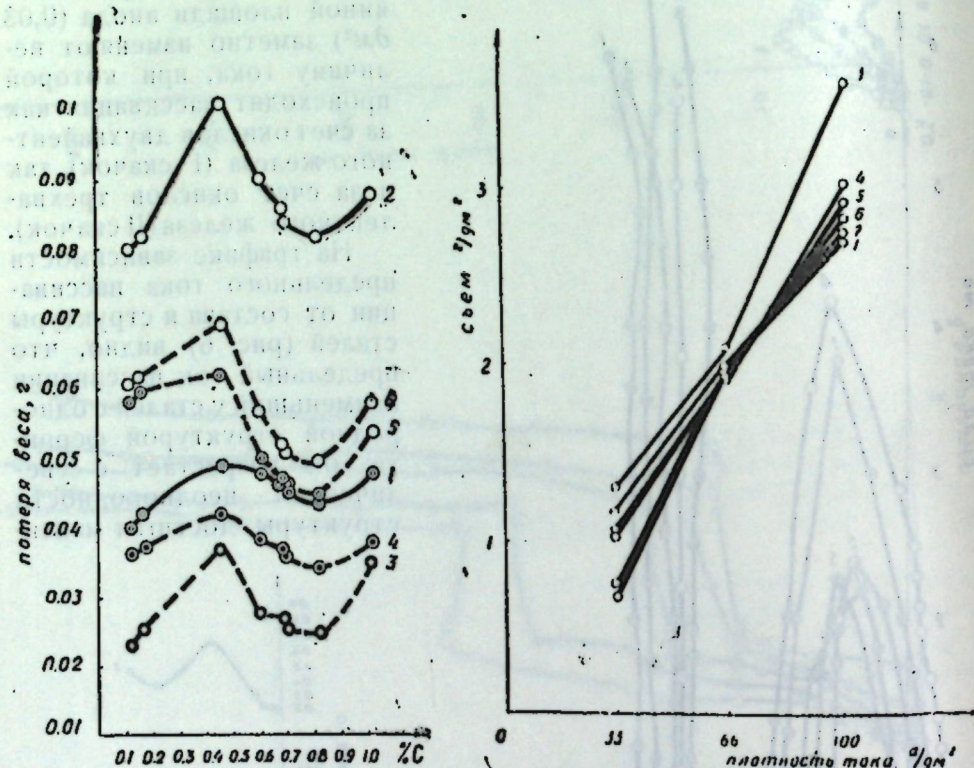


Рис. 7. Влияние состава и структуры углеродистых сталей на потерю веса при полировке. Электролит № 2: 1 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 100 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 3 \text{ мин.}$; 2 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 100 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 5 \text{ мин.}$; 3 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 66 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 3 \text{ мин.}$. Электролит № 3: 4 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 66 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 4 \text{ мин.}$; 5 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 66 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 5 \text{ мин.}$; 6 — $t = 60^\circ \text{C}$, $D_a = 66 \text{ a/d.m}^2$, $\tau = 8 \text{ мин.}$

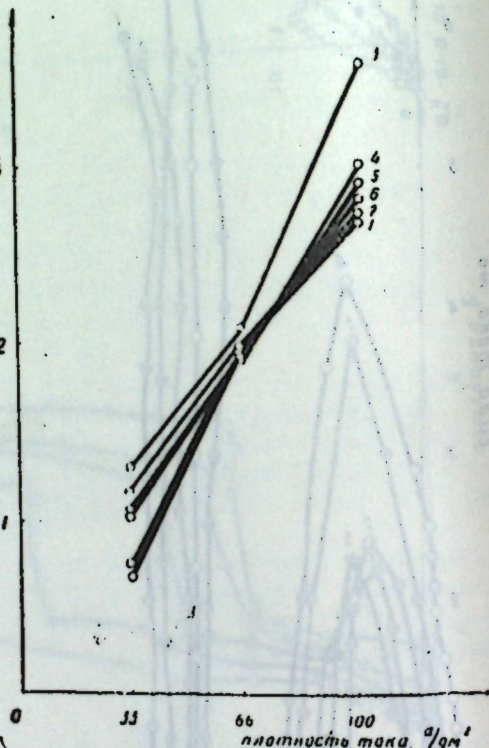


Рис. 8. Влияние плотности тока на съем металла при полировке углеродистых сталей в электролите № 2. $t = 60^\circ \text{C}$; $\tau = 5 \text{ минут}$. 1 — армо-железо; 2 — ст. 10; 3 — ст. 45; 4 — ст. У10; 5 — ст. У8; 6 — ст. 15.

электролитах, из которых фосфорнохромовый электролит № 3 обладает наибольшей пассивирующей способностью. Величина предельного тока пассивации в нем сдвигается к меньшим значениям.

При исследовании влияния состава и структуры углеродистых сталей на качество полированных поверхностей мы определяли потерю веса и съем металла, относительное сглаживание, величину блеска и проводили точное детальное металлографическое исследование.

Полировке подвергались все исследуемые стали в нормализованном и отожженном состоянии при различных вариациях режимов.

Для каждого режима полировки подготавливалась новая партия образцов из 9 штук, в которую входили все стали. Влияние состава и структуры углеродистых сталей на потерю веса (при полировке в электролитах № 2 и № 3 при разной плотности тока и времени) хорошо видно из рис. 7. Наименьшую потерю веса дают стали с однородной структурой феррита или перлита, наибольшую — стали с максимально неоднородной структурой. Для всех сталей строились графики зависимости относительного сглаживания, блеска и съема металла от плотности тока, времени, температуры и состава электролита.

На основании таких графиков (рис. 8) легко подбирать оптимальный режим полировки для каждой стали в зависимости от требований производства.

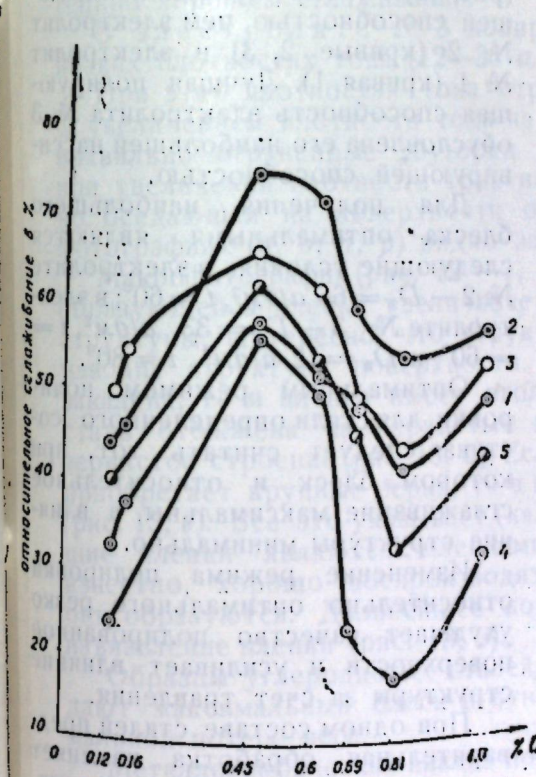


Рис. 9. Влияние состава и структуры углеродистых сталей на относительное сглаживание при полировке в электролите № 2. $t = 40^\circ \text{C}$. время 5 минут. 1 — 33 a/d.m^2 , 2 — 66 a/d.m^2 , 3 — 100 a/d.m^2 ; $t = 60^\circ \text{C}$, время 5 минут. 4 — 33 a/d.m^2 , 5 — 66 a/d.m^2 .

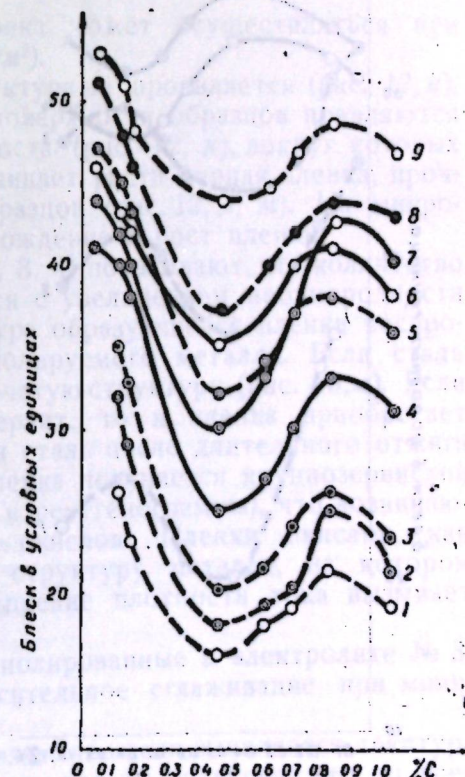


Рис. 10. Влияние состава и структуры углеродистых сталей на величину блеска после полировки в электролитах № 1 и № 2. Электролит № 1, $t = 40^\circ \text{C}$; 1 — 33 a/d.m^2 , 2 — 100 a/d.m^2 , 3 — 66 a/d.m^2 . Электролит № 2, $t = 40^\circ \text{C}$; 4 — 33 a/d.m^2 , 6 — 66 a/d.m^2 , 7 — 100 a/d.m^2 . Электролит № 2, $t = 60^\circ \text{C}$; 5 — 33 a/d.m^2 , 8 — 100 a/d.m^2 , 9 — 66 a/d.m^2 .

Влияние состава и структуры сталей на относительное сглаживание при полировке в электролите № 2 видно из рис. 9. Относительное сглаживание у сталей после нормализации больше, чем после отжига. Из трех исследованных электролитов наибольшее относительное сглаживание — в электролите № 3, наименьшее — в электролите № 1. Качество полированных поверхностей характеризуется не только съемом металла и относительным сглаживанием, но в первую очередь их блеском.

В электролитах № 1 и № 2 (рис. 10) большую величину блеска приобретают стали с однородной ферритной или перлитной структурой, наименьшую (ст. 45) — с неоднородной структурой.

Установленная зависимость указывает, что полировка двухфазных углеродистых сталей всегда сопровождается травлением. У тех сталей, у которых потеря веса и съём металла наибольший, блеск получается наименьший. В этом кроется первая и основная причина затруднений при полировке углеродистых сталей в электролитах, содержащих серную кислоту.

В электролите № 3 (без серной кислоты) влияние состава и структуры углеродистых сталей на величину блеска (рис. 11) согласуется с влиянием на другие характеристики процесса. Это значит, что

почти вся потеря веса в электролите № 3 связана с выглаживанием неровностей. Электролит № 3 (рис. 12) обладает лучшей полирующей способностью, чем электролит № 2 (кривые 2, 3) и электролит № 1 (кривая 1). Лучшая полирующая способность электролита № 3 обусловлена его наибольшей пассивирующей способностью.

Для получения наибольшего блеска оптимальными являются следующие условия: в электролите № 2 — $D_a = 66 \text{ а/дм}^2$, $t = 60^\circ$; в электролите № 3 — $D_a = 33 \text{ а/дм}^2$, $t = 60^\circ$ и $D_a = 12 \text{ а/дм}^2$, $t = 80^\circ$.

Оптимальным режимом полировки для стали определенного состава следует считать тот, при котором блеск и относительное сглаживание максимальны, а влияние структуры минимально.

Изменение режима полировки относительно оптимального резко ухудшает качество полированной поверхности и усиливает влияние структуры за счет травления.

При одном составе сталей предварительная обработка изменяет условия полировки и ее результат. Качество образцов после прокатки (нормализованное состояние) намного лучше, чем после отжига.

Резко ухудшает качество полировки предварительное травление, которое из технологической схемы для углеродистых сталей следует исключить.

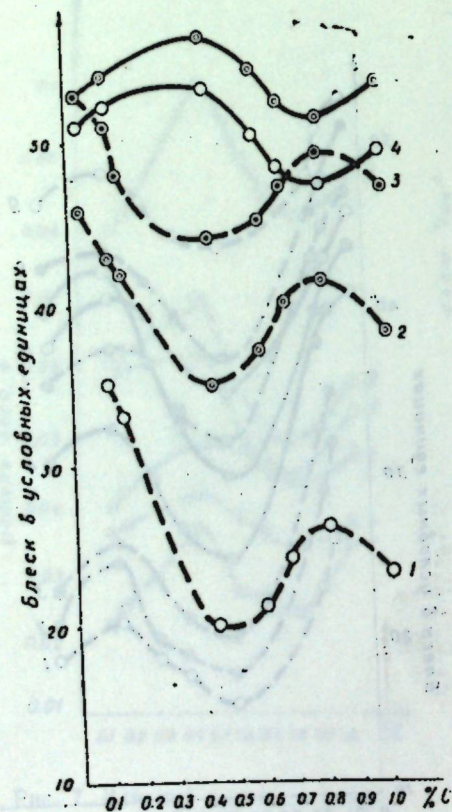


Рис. 11. Влияние состава и структуры углеродистых сталей на величину блеска после полировки в различных электролитах. 1 — электролит № 1, 66 а/дм^2 , $t = 40^\circ \text{С}$, $\tau = 5 \text{ мин}$. 2 — электролит № 2, 66 а/дм^2 , $t = 40^\circ \text{С}$, $\tau = 5 \text{ мин}$. 3 — электролит № 2, 66 а/дм^2 , $t = 60^\circ \text{С}$, $\tau = 5 \text{ мин}$. 4 — электролит № 3, 33 а/дм^2 , $t = 60^\circ \text{С}$, $\tau = 5 \text{ мин}$. 5 — электролит № 3, 33 а/дм^2 , $t = 60^\circ \text{С}$, $\tau = 3 \text{ мин}$.

Металлографическое исследование девяти углеродистых сталей, прошедших полировку в трех электролитах при разных режимах, показало следующее.

В электролите № 1 при полировке током небольшой плотности (33 а/дм^2) сохраняется структура поверхностнообработанного металла в пиках и впадинах. По мере увеличения плотности тока (от 33 до 100 а/дм^2) текстурированный слой растворяется и обнажается структура металла; затем появляются фигуры травления, что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 12, а, б, в, г). В этом электролите структура выявляется всегда и по всей полируемой поверхности независимо от выступов или впадин. Это значит, что полировка всегда сопровождается травлением. Поэтому в электролите № 1 образцы дают наибольшую потерю веса и съём при наименьшем блеске.

В электролите № 2 структура металла проявляется при низких плотностях тока ($12-33 \text{ а/дм}^2$). В интервале средних значений плотности тока ($33-66 \text{ а/дм}^2$) структура почти не выявляется; идет полировка без травления. При дальнейшем повышении плотности тока структура проявляется вновь, а затем появляется своеобразный рельеф травления (рис. 12, д, е, ж, з).

По мере увеличения неоднородности структуры рельеф травления создается раньше или при меньшей плотности тока (для ст. 10 — 100 а/дм^2 , а для ст. 45 — 66 а/дм^2). Этот электролит при оптимальных условиях полировки дает средний блеск и потерю веса при относительно хорошем сглаживании.

В электролите № 3 полировка может осуществляться при низких плотностях тока ($12-33 \text{ а/дм}^2$).

При этих плотностях тока структура не проявляется (рис. 12, и). С увеличением плотности тока на поверхности образцов появляются правильно ограниченные «бугорки роста» (рис. 12, к), вокруг которых при увеличении плотности тока начинает расти черная пленка, прочно оседающая на поверхности образцов (рис. 12, л, м). На микрофотографиях (н, о, п, р) видно зарождение и рост пленки.

Макрофотографии (рис. 12 — 1, 2, 3, 4) показывают, что количество образующейся пленки увеличивается с увеличением неоднородности структуры. Интересно, что структура образующейся пленки воспроизводит структуру поверхности полируемого металла. Если сталь закалена, то и пленка имеет игольчатую структуру (рис. 13, а). Если сталь отожжена на зернистый перлит, то и пленка приобретает зернистое строение (рис. 13, б). Если сталь после длительного отжига приобретает крупные зерна, то и пленка получается крупнозернистой (рис. 13, в). Все это указывает (как и рентгенограммы), что возникающие пленки являются пленками окислов. Пленки окислов, как известно, хорошо воспроизводят структуру металла, на котором они образуются. Дальнейшее повышение плотности тока вызывает изъязвление пленки (рис. 13, г).

Образцы углеродистых сталей, полированные в электролите № 3, дают максимальный блеск и относительное сглаживание при минимальной потере веса.

Металлографический анализ показал, что если выявляется текстура обработки, микроструктура стали или рельеф травления, то по всей полируемой поверхности, независимо от выступов или впадин. Из этого становится ясно, что механизм полировки углеродистых сталей нельзя связывать только с геометрией поверхности и образованием пленки окислов, пассивирующей выступы хуже, чем впадины. Хотя пленки окислов, образующаяся пленка окислов в определенных, это и имеет место, а образующаяся пленка окислов в определенных, оптимальных условиях предотвращает травление, однако только этим нельзя объяснить возникновение блеска.

Растворение при электрополировке осуществляется в первую очередь на выступах в силу их физико-химических преимуществ. Эти преимущества обусловлены наибольшим запасом потенциальной



Рис. 12.

а — микроструктура поверхности до полировки.

Микроструктура поверхности после полировки в электролите № 1: *б* — при $D_a = 33 \text{ а/д.м}^2$; *в* — при $D_a = 6 \text{ а/д.м}^2$; *г* — при $D_a = 100 \text{ а/д.м}^2$.

д, е, ж, з — микроструктура поверхности после полировки в электролите № 2 при плотности тока, большей оптимальной; выявляется рельеф травления.

Микроструктура поверхности после полировки в электролите № 3: *и* — $D_a = 12-33 \text{ а/д.м}^2$; структура не проявляется; *к* — $D_a > 33 \text{ а/д.м}^2$; появляются бугорки роста; *л, м* — $D_a = 66 \text{ а/д.м}^2$; растет черная пленка; *н, о, п, р* — зарождение и рост пленки.

1, 2, 3, 4 — макрофотографии полированных образцов с черной пленкой.

энергии атомов, находящихся на пиках; при незначительных флюктуациях энергии атомы с поверхности пика легко переходят в раствор.

Тщательный металлографический анализ показывает, что процесс растворения при полировке проходит три ступени:

а) макролокальное растворение, связанное с макроучастками поверхности, созданными предварительной обработкой;

б) микролокальное растворение, связанное с микроструктурой металла, которая обусловлена химическим составом или термообработкой;

в) субмикролокальное растворение, связанное с кристаллической решеткой металла.

Растворение при полировке вначале связано с травлением различных структурных составляющих, что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 13, *д*). После относительного подавления травления (за счет пассивации) начинается непосредственный процесс полировки — растворение наиболее активных участков поверхности (связанных

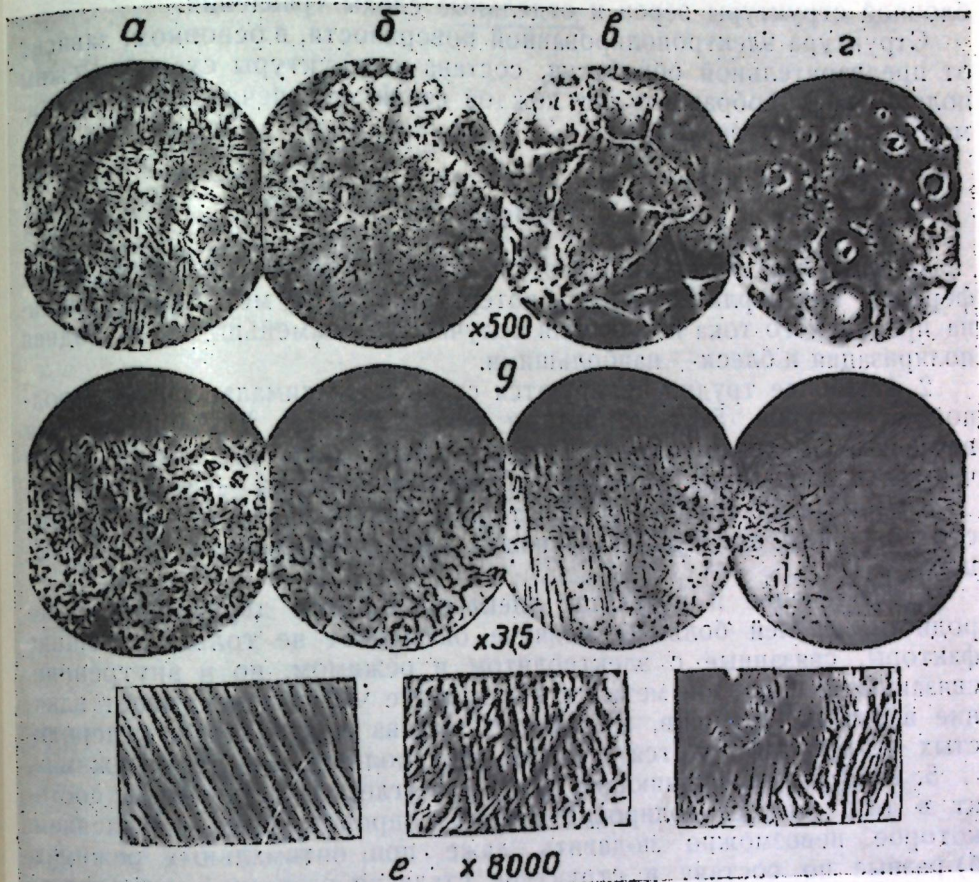


Рис. 13.

а, б, в, г — микроструктура образующейся окисной пленки. $\times 500$.

д — растворение при электрополировке за 2, 3, 4 и 5 минут. $\times 315$.

е — микроструктура электрополированной поверхности при исследовании электронным микроскопом. $\times 8000$.

с кристаллической решеткой металла) [9]. Все стадии растворения за 2, 3, 4 и 5 минут хорошо видны на микрофотографиях (рис. 13, *д*). Следовательно, растворение двухфазных углеродистых сталей идет за счет травления до наступления электрохимической однородности.

Электрохимическая однородность обеспечивается переходом металла из активного в пассивное состояние с образованием пленки окислов. Блеск поверхности обеспечивается растворением наиболее активных участков структуры.

Из полученных в работе данных следует, что при полировке двухфазных углеродистых сталей большое влияние оказывают не только внешние факторы, связанные с электролитом и режимом, но и внутренние, связанные с природой сталей. Необходимо отметить,

что в результате анодного растворения углеродистых сталей неровности поверхности полностью не исчезают, и идеально гладкая поверхность не получается. Полировка всегда сопровождается травлением, которое металлографически не выявляется, но при исследовании электронным микроскопом выявляется четко, что видно из снимков, полученных при 8000-кратном увеличении (рис. 13, е). Структура электрополированной поверхности при этом имеет весьма сложный характер. Наряду с чередованием пиков и впадин видны остатки блочной структуры зерен и отдельные следы травления.

Структура электрополированной поверхности, в основном, зависит от предварительной обработки, состава и структуры сталей. Режим полировки (подобранный для каждой стали) обеспечивает необходимое качество поверхности.

Выводы

1. Наиболее легко полируются стали с однородной структурой феррита или перлита; для них потеря веса, съем металла и величина предельного тока пассивации получаются наименьшими, а анодная поляризация и блеск — наибольшими.

2. Наиболее трудно полируются стали с максимально неоднородной структурой (50% феррита и 50% перлита). Для них потеря веса, съем металла и величина предельного тока пассивации получаются наибольшими, а анодная поляризация и блеск — наименьшими.

3. Поведение сталей промежуточных структур предопределяется соотношением площадей и расположением структурных составляющих.

4. На течение и результат электрополировки двухфазных углеродистых сталей большое влияние оказывают не только внешние факторы, связанные с электролитом и режимом, но и внутренние, связанные с природой металла. Их влияние часто перекрывает влияние внешних факторов, и влияние состава и структуры углеродистых сталей проявляется во всех электролитах при всех режимах.

5. Причины, затрудняющие полировку углеродистых сталей, состоят в том, что: а) полировка всегда сопровождается травлением, которое невозможно подавить даже при оптимальных режимах; б) разные по составу и структуре стали по разному реагируют на изменение режима.

6. Из трех исследованных электролитов наилучшей полирующей способностью обладает электролит № 3, обеспечивающий максимальный блеск и относительное сглаживание при минимальном съеме металла.

7. Процесс растворения при полировке включает в себя макро-локальное растворение, обеспечивающее съем металла, микролокальное растворение, обеспечивающее сглаживание, и субмикролокальное растворение наиболее активных участков поверхности, обеспечивающее блеск.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Г. С. Воздвиженскому, консультации которого способствовали выяснению рассматриваемых вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиранская С. М. Укр. хим. журнал, 21, 117 (1955).
2. Тиранская С. М. Труды Днепровского хим.-техн. ин-та, 1955, 4, 125.
3. Тиранская С. М. Тезисы докладов на совещании по механизму электролитической полировки металлов, Казань, 1957 г., стр. 12.

4. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. И., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Московского университета, 1952, 213, 253.
5. Борисова Г. И. и Веселовский В. И. ЖФХ, 27, 1195 (1953).
6. Баташев К. П. Труды Ленинградского политехнического института, 1953, 6, 121.
7. Фрумкин А. Н. ЖФХ, 14, 1200 (1940).
8. Лосев В. В. и Кабанов Б. Н. ЖФХ, 28, 824 (1954), ЖФХ, 28, 914 (1954).
9. Воздвиженский Г. С. Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Изд. АН УССР, Киев, 1949, 80.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ

С. Я. Гранин

Анализ анодных процессов в печати работы посвященных механизму электрохимического полирования, а также наблюдение за ходом процесса в лабораторных условиях привели нас к предположению о том, что электрохимическое полирование связано с образованием на аноде оксидной пленки.

Для проверки справедливости этого предположения было проведено исследование скорости и перекатаемого количества анодного электрохимического полирования на границе раздела металл — раствор.

Повышение на поверхности металла скорости должно привести к уменьшению скорости и перекатаемого количества анодного полирования. При этом можно ожидать, что величина скорости будет зависеть от толщины пленки, а перекатаемое количество — от расстояния, так как ток через пленку идет, причем металл — раствор.

Работы В. Скоростетта и А. Шенгеля, И. Д. Ковалюк, это предположение доказали экспериментально, так как скорость анодного электрохимического полирования зависит от толщины пленки.

Пленка была образована анодным окислением в электролите, содержащем для образцов углеродистых сталей (ст. 45) следующие вещества: H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O .

Образцы подвергались анодному окислению в электролите, содержащем H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O , причем в анодном растворе присутствовали следующие вещества: H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O .

Измерения скорости и перекатаемого количества анодного электрохимического полирования проводились в анодном растворе H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O .

Результаты измерений показали, что скорость анодного электрохимического полирования зависит от толщины пленки.

Электрохимическое полирование приводит к уменьшению скорости анодного электрохимического полирования.

Результаты измерений показали, что скорость анодного электрохимического полирования зависит от толщины пленки.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ

С. Я. Грилихес

Анализ опубликованных в печати работ, посвященных механизму электрохимического полирования, а также наблюдения за ходом процесса в лабораторных условиях привели нас к предположению о том, что электрохимическое полирование связано с образованием на аноде пассивирующей окисной пленки.

Для проверки справедливости этого предположения было проведено исследование емкости и переходного сопротивления двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор.

Появление на поверхности металла пленки должно привести к уменьшению емкости и увеличению переходного сопротивления. При этом можно полагать, что величина емкости будет определяться, в основном, толщиной пленки, а переходное сопротивление — ее пористостью, так как ток через пленку идет, прежде всего, на участках пор.

Работы В. Скорчеллетти и А. Шульгина [1, 2] показали, что исследование двойного электрического слоя является весьма эффективным методом изучения состояния поверхности металла.

Нами были определены значения емкости и переходного сопротивления для образцов углеродистой стали (ст. 45), обработанных в растворах, содержащих H_2PO_4 , H_2SO_4 и CrO_3 .

Образцы предварительно шлифовались наждачной бумагой 00, обезжиривались, после чего подвергались электрохимическому полированию, промывке в воде и сушке фильтровальной бумагой.

Измерения емкости и переходного сопротивления производились по мостовой схеме с питанием переменным током [3]. Образцы помещались в 1 н. раствор K_2SO_4 .

Результаты измерений показывают, что емкость образца до электрохимической обработки составляет $60,8 \text{ мкФ/см}^2$, переходное сопротивление — $2,8 \text{ ом/см}^2$.

Электрополирование приводит к заметному падению емкости (до $28,0 \text{ мкФ/см}^2$) и резкому росту переходного сопротивления (до $23,4 \text{ ом/см}^2$). Эти изменения свидетельствуют об образовании на поверхности металла пленки.

Выдерживание электрополированного образца в полировочном

электролите; без тока сопровождается растворением пленки и, в дальнейшем, разъеданием поверхности металла, что приводит к увеличению емкости выше исходного значения ($72,5 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$) и уменьшению переходного сопротивления.

Обработка полированного образца в горячем 10-процентном растворе NaOH приводит к снижению емкости и росту переходного сопротивления.

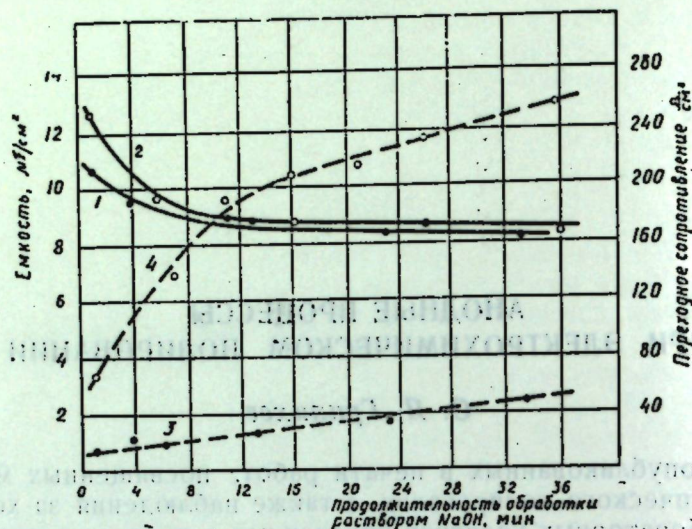


Рис. 1. Влияние обработки поверхности стали раствором NaOH на емкость и переходное сопротивление двойного электрического слоя.

- 1 — емкость (шлифованная поверхность);
- 2 — емкость (электрополированная поверхность);
- 3 — переходное сопротивление (шлифованная поверхность);
- 4 — переходное сопротивление (электрополированная поверхность).

На рис. 1 показаны результаты измерений емкости и переходного сопротивления шлифованного и электрополированного образцов в зависимости от длительности обработки их в растворе щелочи. Наиболее резко изменяется переходное сопротивление для электрополированного образца. Наибольший рост его наблюдается в течение первых 10–12 минут.

Можно полагать, что такая обработка приводит к повышению сплошности окисной пленки на электрополированном металле за счет уплотнения пор. Проба с фильтровальной бумагой, пропитанной специальным раствором, показывает уменьшение числа пор в результате щелочной обработки. Коррозионные испытания также показали, что после обработки в растворе щелочи стойкость электрополированного металла повышается.

Как известно, эффект полирования для углеродистой стали в значительной мере зависит от содержания в электролите хромового ангидрида — в отсутствие его не удается получить блеска металла.

Измерения на образцах, обработанных в растворах, содержащих и не содержащих CrO_3 , показали, что в первом случае емкость составляла $40 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$, переходное сопротивление — $24,3 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$. Для образцов, полученных в растворах, не содержащих CrO_3 и не имеющих блеска, емкость составляла $115 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$, а переходное сопротивление — $2,99 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$. Очевидно, присутствие в электролите CrO_3 способствует образованию на аноде пленки, предотвращающей травление металла.

Измерения на образцах, обработанных при различной температуре электролита, дали аналогичные результаты. Блеск поверхности металла достигался лишь при повышенной температуре электролита. При этих условиях образцы показывали значительное увеличение переходного сопротивления и уменьшение емкости.

Для выяснения механизма анодных процессов весьма важным является вопрос о том, какой участок поляризационной кривой характеризует образование на металле окисной пленки. Ответ на этот вопрос дают измерения на образцах, обработанных при режимах, соответствующих различным участкам кривой ток — напряжение.

Заметные изменения емкости и переходного сопротивления, указывающие на появление на металле окисной пленки, отчетливо видны начиная от режима конца площадки предельного тока и на следующем за ней подъеме кривой. До этого емкость и переходное сопротивление мало отличаются от таковых для шлифованного образца.

Следует обратить внимание на то, что полирование различных металлов ведется обычно при режиме второго подъема $I-V$ -кривой или при режиме конца площадки предельного тока, то есть при условиях, которые приводят к образованию на металле окисной пленки.

Некоторое представление о динамике формирования пленки в процессе полирования дают измерения емкости и переходного сопротивления образцов, полированных в течение различного времени (рис. 2). Полирование в течение 1 минуты не сказывается заметно

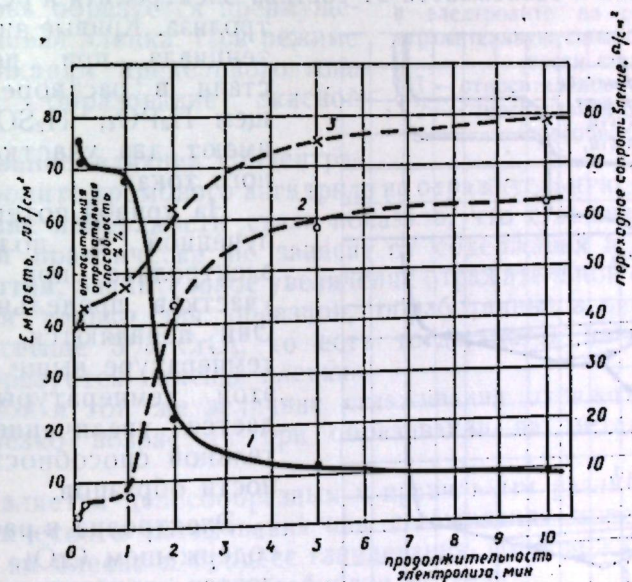


Рис. 2. Влияние продолжительности электрополирования на емкость и переходное сопротивление двойного электрического слоя и отражательную способность поверхности металла.

- 1 — емкость;
- 2 — переходное сопротивление;
- 3 — относительная отражательная способность.

на состоянии поверхности. В начале второй минуты наблюдается резкое падение емкости и увеличение переходного сопротивления. К началу пятой минуты устанавливаются сравнительно стабильные значения емкости и переходного сопротивления. Кривая отражательной способности хорошо совпадает с этими измерениями. Наиболее

резкое падение емкости и возрастание переходного сопротивления и отражательной способности происходит за 5 минут полирования при анодной плотности тока 50 а/дм^2 и температуре электролита 70° .

Аналогичная связь между отражательной способностью поверхности металла, емкостью и переходным сопротивлением образцов была установлена также в случае электрополирования меди и никеля в электролитах, содержащих CrO_3 .

Так как все указанные измерения производились на образцах после их полирования, необходимо было выяснить, не сказывается ли на результатах опытов промежуточная промывка образцов в воде и пребывание их на воздухе. Для этого были проведены измерения непосредственно в полировочном электролите, после электролиза в течение 10 минут, через 0,25 мин. после выключения поляризующего тока.

Результаты этих опытов показывают, что значительное уменьшение емкости и увеличение переходного сопротивления происходит лишь в конце участка предельного тока и сохраняется на втором подъеме кривой ток — напряжение. Так как эти измерения производились непосредственно в полировочном электролите и таким путем устранялось влияние на электрополированную поверхность воздуха и промывной воды, можно считать, что образование на металле окисной пленки является результатом процессов, происходящих при электролизе.

Дополнительные данные о механизме анодных процессов при электрохимическом полировании дает исследование изменения потенциала стали в зависимости от состава электролита и режима электролиза.

Кривые анодного потенциала при полировании стали в растворе, содержащем H_3PO_4 , H_2SO_4 и CrO_3 , имеют два участка предельного тока.

На кривой потенциала, полученной в полировочном электролите при 20° , нет участков предельного тока. Они появляются лишь при температуре выше 40° . Выше этой температуры наблюдается увеличение отражательной способности поверхности образцов.

Электролиз в растворе, не содержащем CrO_3 , сопровождается явлениями периодической пассивности анода (рис. 3). В определенном диапазоне значений тока и потенциала наблюдаются автоколебания: потенциал возрастает, а сила тока при этом падает; через некоторое время потенциал самопроизвольно снижается, а сила тока возрастает. Образцы, обработанные в растворе, не содержащем CrO_3 , по своей отража-

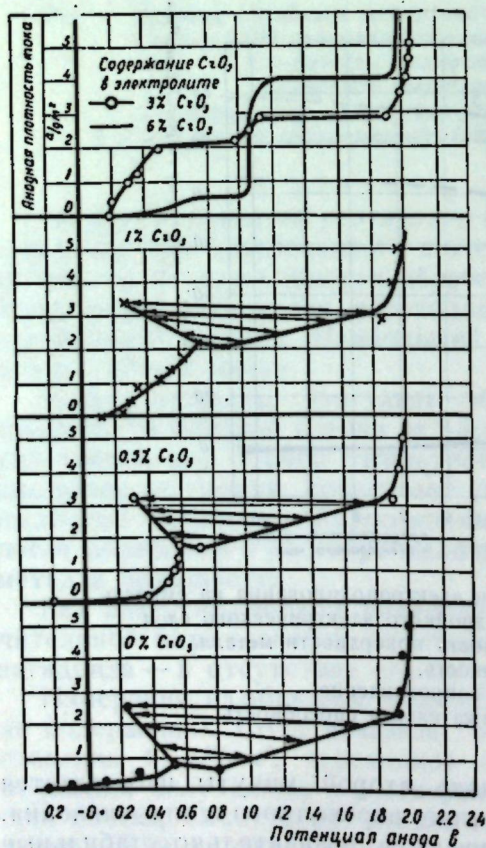


Рис. 3. Влияние концентрации CrO_3 в электролите на изменение потенциала стального анода.

тельной способности не отличаются от образцов, не подвергнутых электрохимической обработке.

Введение в электролит CrO_3 сужает диапазон плотностей тока, при которых наблюдается периодичность. При содержании в электролите свыше 3% CrO_3 периодические явления прекращаются, и на кривой потенциал — плотность тока появляется два участка предельного тока.

В электролите, представляющем собою смесь концентрированных кислот, продукты анодной реакции мало растворимы. Наступающее благодаря этому пересыщение прианодного слоя продуктами анодной реакции приводит к образованию на его поверхности солевой пленки. Появление ее вызывает увеличение потенциала анода и снижение силы тока. Через некоторое время, которое определяется скоростью поступления кислоты к аноду, пленка растворяется, потенциал анода становится менее положительным и сила тока увеличивается. Затем цикл периодически повторяется. Исчезновение периодичности свидетельствует об изменении состава пленки. Это вызывается тем, что увеличение концентрации CrO_3 повышает растворимость солей и одновременно способствует усилению пассивирующего действия электролита на металл.

При режиме первой площадки предельного тока образуется преимущественно солевая пленка. При режиме второй площадки предельного тока происходит образование окисной пленки.

Исследование влияния концентрации в электролите хромового ангидрида на отражательную способность и сглаживание поверхности стали показало, что сглаживание микронеровностей практически не зависит от содержания в электролите CrO_3 . Напротив, значительное увеличение отражательной способности наблюдается только для образцов, обработанных в растворах, содержащих свыше 3% CrO_3 , то есть тогда, когда на поверхности металла образуется окисная пленка.

При одной и той же величине сглаживания отражательная способность резко возрастает при образовании на металле окисной пленки.

Представляется целесообразным и правильным различать процесс электрохимического шлифования или сглаживания поверхности без сообщения ей блеска и процесс глянцеования, сопровождающийся повышением отражательной способности металла.

Электрохимическое полирование обычно представляет собою сочетание обоих процессов. Но такое положение не всегда имеет место.

Обработка металла в шлифовочных электролитах, например, углеродистой стали в разбавленной ортофосфорной кислоте, приводит к сглаживанию микронеровностей, но отражательная способность при этом не увеличивается. Реальность раздельного существования указанных процессов также связана с различным их механизмом.

Сглаживание микронеровностей, определяющих чистоту поверхности, связано с образованием у анода вязкого солевого слоя, имеющего повышенное электросопротивление, и с перераспределением

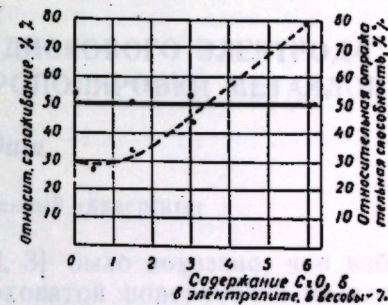


Рис. 4. Влияние концентрации CrO_3 в электролите на сглаживание и отражательную способность поверхности стали.

1 — относительное сглаживание,
2 — относительная отражательная способность.

тока на поверхности анода. Но эти процессы не могут привести к возникновению блеска металла. Последний является результатом образования при электролизе тонкой окисной пленки. Она предотвращает или ограничивает травящее действие электролита на металл и способствует сглаживанию мельчайших субмикронеровностей, не обнаруживаемых обычными методами измерения чистоты поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скорчеллетти В., Шултин А. Коррозия и борьба с ней, 4, 2 (1938).
2. Скорчеллетти В. Труды 2-й конференции по коррозии металлов, АН СССР, 1940, т. 1, стр. 61.
3. Розенталь К. И., Долин П. И., Эршлер Б. В. ЖФХ, 19, вып. 12 (1945).

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

П. М. Федаш

Днепропетровский государственный университет

В наших предыдущих работах [1, 2, 3] было показано, что избирательное растворение бугорков шероховатой поверхности металла, приводящее к сглаживанию, обуславливается не отличием термодинамического состояния его на бугорках, а теми специфическими условиями, в которых осуществляется процесс электрополировки.

На скорость анодного травления оказывают влияние многие факторы: природа металла, его состав и структура, природа электролита, температура и т. д. Но, при прочих равных условиях, для данного металла скорость растворения отдельных компонентов или различных элементов кристаллической решетки зависит от их физико-химических особенностей только при анодном травлении. При электрополировке же, во избежание растравливания поверхности, влияние этих неоднородностей должно быть подавлено.

С этой точки зрения определение процесса электрополировки как процесса электродекристаллизации нам кажется недостаточным, так как оно не отражает специфику данного процесса. Эта специфика заключается в том, что фактором, определяющим скорость анодного растворения, становится не сама кинетика растворения, а скорость подачи электрохимически активных веществ к поверхности электрода.

Качественный скачок наступает обычно при достижении тока насыщения. Это подтверждается и практикой электрополировки металлов, где, как правило, процесс осуществляется при достижении предельного тока. Правда, раньше считалось, что процесс электрополировки сталей в этом отношении является исключением, так как на поляризационных кривых для данного процесса никаких перегибов, соответствующих режиму электрополировки, не наблюдалось [5]. И только сравнительно недавно К. П. Баташеву удалось обнаружить вторые перегибы на поляризационных кривых и для этого процесса [6]. Однако обнаружить эти перегибы при обычном методе снятия поляризационных кривых на плоском неподвижном электроде крайне затруднительно, так как интенсивное перемешивание приэлектродного слоя пузырьками выделяющегося кислорода оказывает сильное влияние на скорость процесса. Этого можно избежать, применив

вращающийся дисковый электрод. Выделяющиеся пузырьки газа в этом случае будут увлекаться ламинарным движением электролита от центра к краю диска и не будут перемешивать приэлектродный слой.

Вращающийся дисковый электрод можно использовать также для выяснения вопроса о природе предельного тока, при котором осуществляется процесс электрополировки. Так как согласно теории вращающегося дискового электрода, разработанной В. Г. Левичем [7], предельный диффузионный ток находится в прямолинейной зависимости от корня квадратного из числа оборотов диска, то наличие такой зависимости для предельного тока, соответствующего условиям электрополировки, будет свидетельствовать о его диффузионной природе.

Этот метод мы использовали для изучения процесса электрополировки меди. Известно, что при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте поверхность анода сначала покрывается темным слоем высокодисперсной металлической меди или ее окиси. При достижении предельного тока этот слой начинает растворяться или же частично сползает, обнажая блестящую поверхность. Это позволяет визуально наблюдать за временем достижения предельного тока.

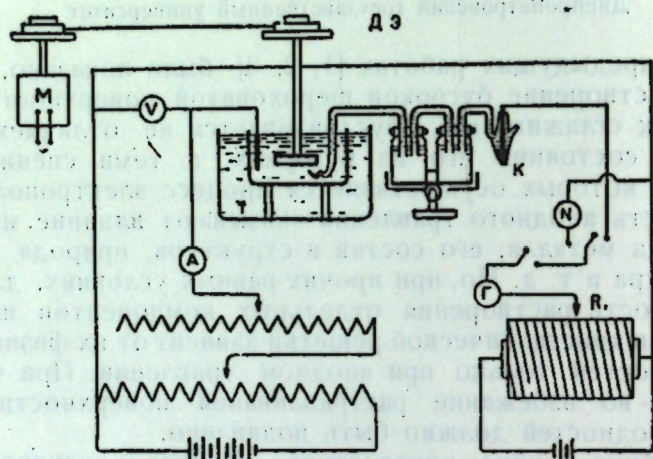


Рис. 1. Схема установки.

Условные обозначения:

М — мотор с набором шкивов,
Дэ — дисковый электрод, К — электрод
сравнения (насыщенный каломельный).

Опыты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Для удобства визуального наблюдения дисковый электрод был взят достаточно большим (диаметром около 40 мм). С помощью набора шкивов число оборотов диска можно было менять в пределах от 200 до 1100. Электролитом служил раствор ортофосфорной кислоты удельного веса 1,5.

Результаты опытов представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, прямолинейная зависимость предельного тока, при котором осуществляется процесс электрополировки, от корня квадратного из числа оборотов диска соблюдается очень хорошо. Это однозначно указывает на его диффузионную природу. При этом следует подчеркнуть, что несмотря на большое различие предельных плотностей тока при разных скоростях вращения диска, электрополировка осуществлялась только при их достижении.

Таким образом, с помощью вращающегося дискового электрода удалось показать, что процесс электрополировки осуществляется только при достижении предельного тока и что этот предельный ток имеет диффузионную природу.

При проведении опытов было замечено, что переход матовой поверхности в блестящую, а следовательно, и достижение предельного тока осуществлялось не одновременно по всей поверхности диска, а в довольно широком интервале плотностей тока (рис. 3, между I_1 и I_2).

Опыты по изучению распределения потенциала по поверхности электрода показали, что при высоких плотностях тока потенциал

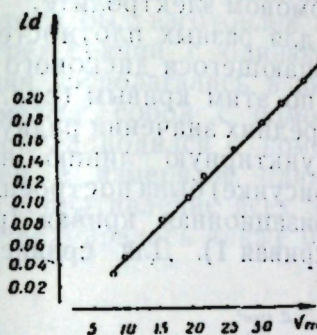


Рис. 2. Зависимость предельного тока от корня квадратного из числа оборотов диска при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте (уд. вес 1,5).

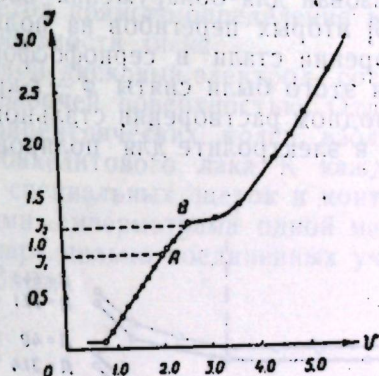


Рис. 3. Вольтамперная зависимость тока при анодном растворении медного вращающегося дискового электрода в ортофосфорной кислоте.

распределяется неравномерно, повышаясь к краю диска (рис. 4). Когда значение потенциала на краю диска достигает величины 0,2—0,3 вольта (по отношению к насыщенному каломельному электроду), там появляется узкая блестящая полоска. По мере повышения плот-

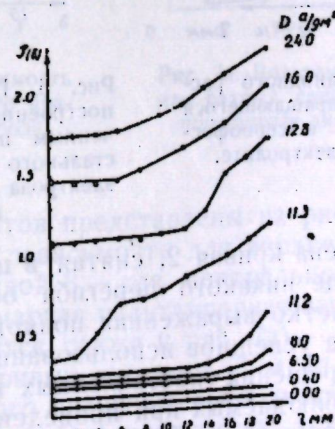


Рис. 4. Распределение потенциала по поверхности медного вращающегося дискового электрода при анодном растворении в ортофосфорной кислоте (φ — r -кривые).

ности тока ширина блестящей полоски постепенно увеличивается, а темный круг внутри кольца, естественно, уменьшается до полного его исчезновения. При этом потенциал перехода матовой поверхности в блестящую все время оставался постоянным, равным 0,2—0,3 вольта.

При построении $I-\varphi$ -кривых по $\varphi-\gamma$ -кривым, приведенным на рис. 4, оказалось, что перегибы на поляризационных кривых, построенных для различных значений радиуса диска, не одинаково четко выражены. Для центра и края диска они в сильной степени сглажены. Это обстоятельство предоставляло возможность подбирать оптимальные условия для построения $I-\varphi$ -кривых по $\varphi-\gamma$ -кривым с наиболее четко выраженными перегибами. Этот метод и был нами использован для обнаружения наблюдаемых впервые К. П. Баташевым [6] вторых перегибов на поляризационных кривых при анодном растворении стали в сернофосфорнохромовом электролите.

Для этого были сняты $\varphi-\gamma$ -кривые для разных плотностей тока при анодном растворении стального вращающегося дискового электрода в электролите для полировки и по этим кривым (рис. 5) для

средних значений радиуса (см. пунктирную линию на этом рисунке) была построена поляризационная кривая (рис. 6, кривая 1). Для сравнения на

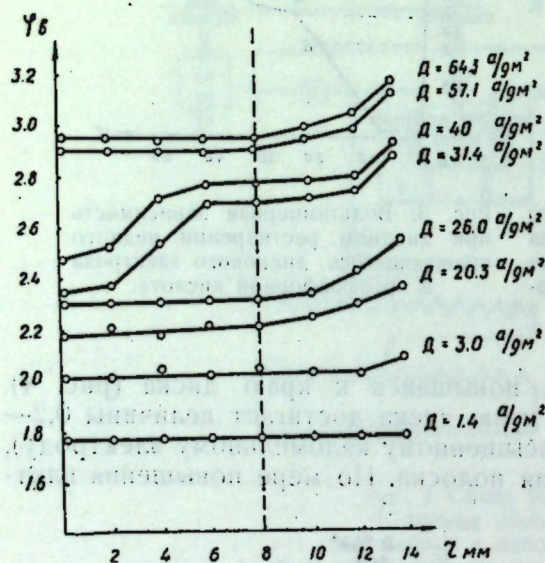


Рис. 5. $\varphi-\gamma$ -кривые анодного растворения стального вращающегося дискового электрода в сернофосфорнохромовом электролите.

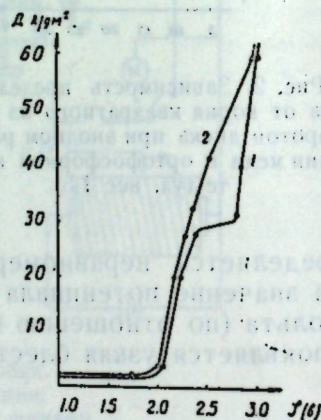


Рис. 6. Поляризационные кривые, построенные по $\varphi-\gamma$ -кривым, полученным при анодном растворении стального вращающегося дискового электрода в сернофосфорнохромовом электролите.

этом же рисунке нанесена кривая 2, снятая в центре диска. В отличие от этой кривой, где никакого перегиба обнаружить нельзя, на кривой 1 имеет место четко выраженная поляризационная площадка.

Все же, несмотря на успешное использование вращающегося дискового электрода для решения поставленных нами задач, сущность некоторых явлений, наблюдаемых при проведении опытов, требовала дополнительного выяснения. В частности, оставалось неясным, в силу каких причин предельный ток на краю диска достигается при меньшей силе тока, чем в центре диска.

Можно было предположить, что снижение значений предельного тока на краю диска обусловлено изменением состава и свойств приэлектродного слоя, претерпеваемым за время продвижения его от

центра к краю диска (так как размер диска был достаточно большим и плотности тока применялись высокие). Однако такое предположение находится в противоречии с положением теории В. Г. Леви о равнодоступности поверхности вращающегося дискового электрода в диффузионном отношении [7] и поэтому мало вероятно.

Можно сделать и другое предположение. Неравномерное распределение потенциала на поверхности вращающегося дискового электрода может быть обусловлено обычной концентрацией силовых линий на краях электрода. В таком случае плотность тока там должна быть выше, чем на остальных участках поверхности, а следовательно, предельная плотность тока должна также достигаться раньше, обуславливая появление блестящего кольца на краю диска.

Чтобы экспериментально установить истинную причину наблюдаемых явлений, мы использовали метод прямого определения плотности тока на разных участках поверхности диска.

Для этого был изготовлен составной дисковый электрод, состоящий из трех секций с одинаковой рабочей поверхностью. Отдельные секции располагались в виде концентрических колец, изолированных между собой с помощью бакелитового лака. К каждому кольцу ток подводился с помощью специальных щеток и контактных колец и измерялся одинаковыми амперметрами одной марки. Внешнее сопротивление всех трех параллельно соединенных участков цепи подбиралось также одинаковым.

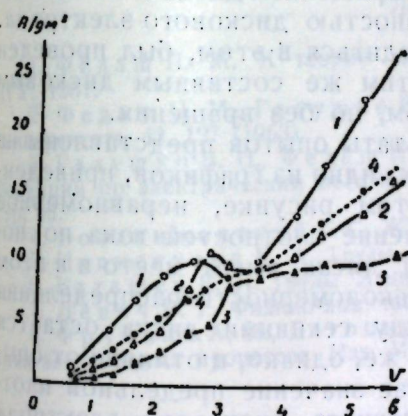


Рис. 7. Вольтамперная зависимость для разных секций составного вращающегося дискового электрода.

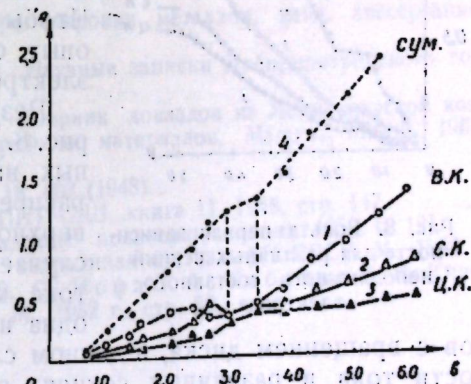


Рис. 7а. Вольтамперная зависимость для разных секций составного вращающегося дискового электрода.

Результаты этих опытов представлены на рис. 7. Кривой 1 представлена вольтамперная зависимость для верхней секции диска, кривой 2 — для второй, кривой 3 — для центральной части диска. Кривой 4 представлена суммарная вольтамперная зависимость (приведенные обозначения относятся также к рис. 7а).

Как видно из хода кривых рисунков 7 и 7а, ток между отдельными секциями составного вращающегося дискового электрода распределяется неравномерно. При плотностях тока ниже предельного значения плотность тока верхнего кольца (кривая 1) значительно превышает суммарную плотность тока (кривая 4), в то время как на остальных двух секциях она остается ниже последней (кривая 2 и 3). Это и является причиной того, что предельное значение плотности тока на верхнем кольце достигается раньше, то есть при сум-

марной плотности тока ниже ее предельного значения. После достижения предельной плотности тока на поверхности верхнего кольца повышение напряжения на ячейке вызывает перераспределение плотностей тока между секциями: за счет задержки роста тока во внешнем кольце начинает более интенсивно повышаться ток в средней, а затем и в центральной части диска. Поэтому заметной задержки роста суммарной плотности тока не наблюдается вплоть до достижения предельной плотности тока на поверхности всех секций. И только после этого наблюдается перегиб и на суммарной кривой (кривая 4). Это более удобно наблюдать на рис. 7а, где нанесена зависимость от напряжения не плотности, а силы тока.

Из этих опытов видно, что предельная плотность тока по всей поверхности вращающегося дискового электрода имеет одинаковое значение. Из анализа приведенных кривых становятся также ясными как причина постепенного перехода матовой поверхности в блестящую в довольно широком интервале плотностей тока, так и причина наблюдаемого сглаживания поляризационных площадок на вольтамперных кривых.

Неравномерное распределение плотностей тока на поверхности вращающегося дискового электрода за пределами диффузионной области, по-видимому, не связано с вращением диска и не является особенностью дискового электрода. Чтобы убедиться в этом, был проведен опыт с этим же составным дисковым электродом, но без вращения.

Результаты опытов представлены на рис. 8. Как видно из графиков, приведенных на этом рисунке, неравномерное распределение плотностей тока по поверхности диска имеет место и в этом случае. Закономерность распределения тока между секциями диска остается одна и та же, однако, в отличие от опы-

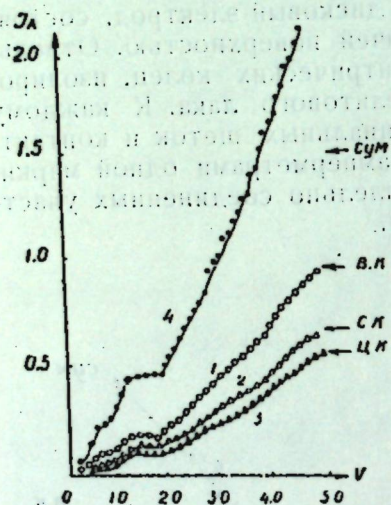


Рис. 8. Вольтамперная зависимость для различных секций неподвижного составного электрода.

тов с вращением диска, в данном случае значение предельной плотности тока в различных секциях составного дискового электрода оказалось различным.

Анализ данных, полученных от вращения и без вращения диска, показывает, что неравномерное распределение плотностей тока, а следовательно, и потенциалов по поверхности дискового электрода не связано с вращением диска, а обусловлено влиянием обычной концентрации силовых линий на краю электродов.

Наблюдаемое постоянство значений предельного диффузионного тока по всей поверхности вращающегося дискового электрода свидетельствует о том, что в диффузионной области неравномерное распределение тока подавляется в силу закономерностей вращающегося дискового электрода, так как скорость электрохимического процесса в этом случае определяется скоростью диффузии, а поверхность вращающегося дискового электрода равнодоступна в диффузионном отношении [8].

Полученные данные наглядно показывают преимущество применения вращающегося дискового электрода при изучении процессов электрополировки, протекающих, как правило, при достижении предельного диффузионного тока.

Выводы

1. С помощью вращающегося дискового электрода показано, что электрополировка меди в ортофосфорной кислоте осуществляется только при достижении предельного тока.

2. Найденная прямолинейная зависимость предельной плотности тока от корня квадратного из числа оборотов диска однозначно указывает на диффузионную природу предельного тока, при котором осуществляется процесс электрополировки меди.

3. Путем непосредственного измерения плотностей тока на различных участках дискового электрода показано, что наблюдаемое неравномерное распределение потенциалов и плотностей тока по поверхности дискового электрода не является его особенностью, а обусловлено обычной концентрацией силовых линий на краях электродов.

4. Показано, что в диффузионной области влияние концентрации силовых линий подавляется закономерностями вращающегося дискового электрода. Этим показано преимущество применения этого электрода при изучении процессов электрополировки, которые, как правило, осуществляются при достижении предельного диффузионного тока.

5. Методом построения $I-\varphi$ -кривых по $\varphi-\eta$ -кривым получены поляризационные кривые с четко выраженными перегибами при анодном растворении стали в сернофосфорнохромовом электролите (наблюдаемыми ранее К. П. Баташевым).

ЛИТЕРАТУРА

1. Федаш П. М. К теории электрополировки металлов, канд. диссертация, ДГУ, 1951.
2. Федаш П. М., Галушко В. П. Научные записки Днепропетровского гос. университета, 43, 127 (1953).
3. Галушко В. П., Федаш П. М. Сборник докладов на Ленинградской конференции по электрическим методам обработки материалов, Машгиз, М.—Л., 1955, стр. 66.
4. Воздвиженский Г. С. ЖТХ, 18, 403 (1948).
5. Несмеянова К. А. Труды ЦНИИТМАШ, книга 11, 1948, стр. 147.
6. Баташев К. П. Труды Ленинградского политехнич. ин-та, 1953, 6, 121.
7. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика, изд. АН СССР, М., 1952.
8. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, М., 1952 г., стр. 82.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина, Г. А. Горбачук

Химический институт Казанского филиала Академии наук СССР

В настоящем сообщении излагаются некоторые вопросы практического применения метода исследования поляризационной емкости и переходного сопротивления на границе металл — раствор к изучению процесса электролитической полировки металлов и некоторые методические вопросы электронномикроскопического исследования электрополированной поверхности.

Изучение условий концентрационной поляризации, проведенное нами ранее на примере платинового катода в растворах кислот, а также на примерах никелевого катода и платинового и никелевого анодов, показало, что состав приэлектродной жидкости при плотностях тока $0,5-5,0 \text{ А/дм}^2$ может очень сильно отличаться от состава всей массы электролита [1]. Эти выводы подтвердились затем при изучении поляризационной емкости и переходного сопротивления на границе металл — раствор в указанных условиях электролиза.

Нам представлялось целесообразным обратиться к методике изучения поляризационной емкости и переходного сопротивления при анодном растворении меди в фосфорной кислоте в тех условиях, при которых обычно осуществляется электролитическая полировка. Это могло, по нашему предположению, дать некоторый экспериментальный материал, который способствовал бы решению вопроса об изменении состава приэлектродного электролита при различных условиях электролиза.

Поляризационная емкость и переходное сопротивление определялись по схеме скомпенсированного равноплечего моста (рис. 1) с мощным ламповым усилителем в индикаторной диагонали*; нуль-инструментом служил электронный осциллограф ЭО-7.

Трехкаскадный усилитель с высоким коэффициентом усиления (160 000), первоначальный вариант схемы которого заимствован нами в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова с любезного согласия ст. научн. сотр. Т. И. Борисовой, питается от стабильных источников низкого ($\sim 6,3 \text{ В}$, СИП) и высокого ($\pm 300 \text{ В}$, СВМ) напряжения. Необходимо отметить, что в измерительной схеме сопротив-

* Измерительная установка сконструирована при участии механика Химического ин-та КФАН В. А. Ассмана.

ления в двух ветвях моста — ячейка и магазин в одной ветви и вспомогательные сопротивления r_1 и r_2 в другой — должны быть по возможности близкими, иначе ни при какой схеме усилителя не удастся точно сбалансировать мост. Для устранения различных помех нужно тщательное экранирование. На мост подаются синусоидальные колебания, источником которых служит генератор звуковой частоты ЗГ-2А; амплитуда колебаний на входных клеммах моста (с учетом

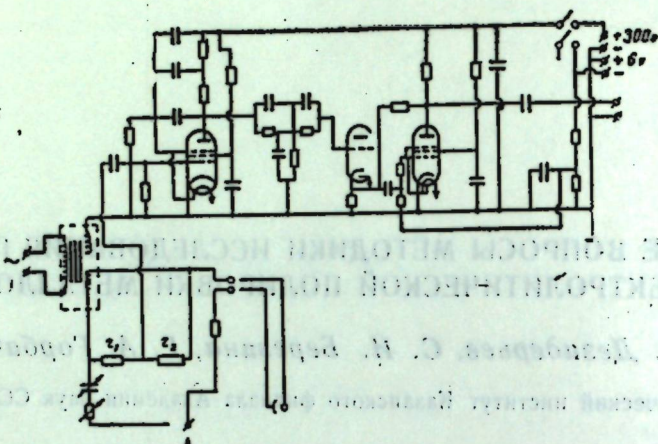


Рис. 1.

входного понижающего трансформатора) не превышает 20 мВ; измерения удобно вести при частотах 200, 500, 2000 Гц, и при необходимости — 5000—10000 Гц.

Наряду с измерением емкости и переходного сопротивления, которые отчетливо компенсируются раздельно, фиксировался потен-

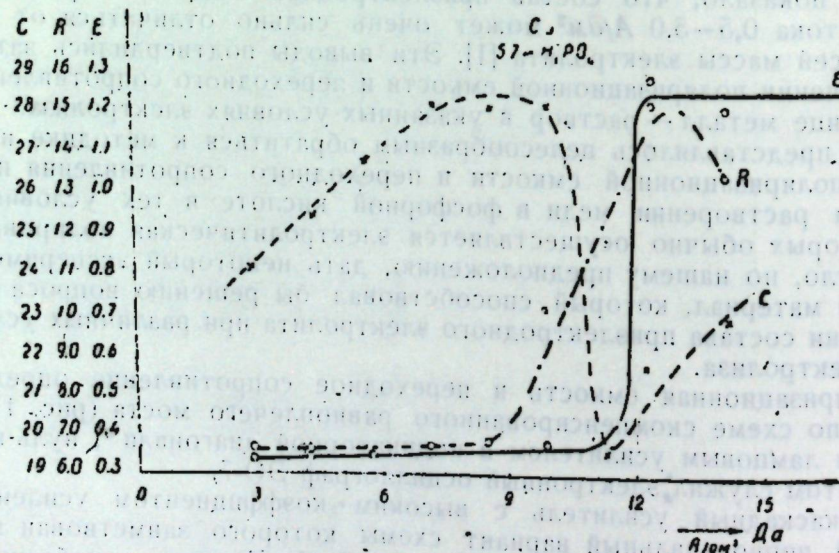


Рис. 2.

циал электрода; измерение потенциала производилось при разомкнутой цепи поляризации через 0,003 сек. после разрыва этой цепи. Как показали проведенные нами ранее опыты с вращающимся дисковым электродом, этот промежуток времени является, по-видимому, наибо-

лее подходящим: при разнообразных условиях электролиза электрод в этот момент находится всего ближе к равновесному состоянию. Результаты измерений потенциала, поляризационной емкости и

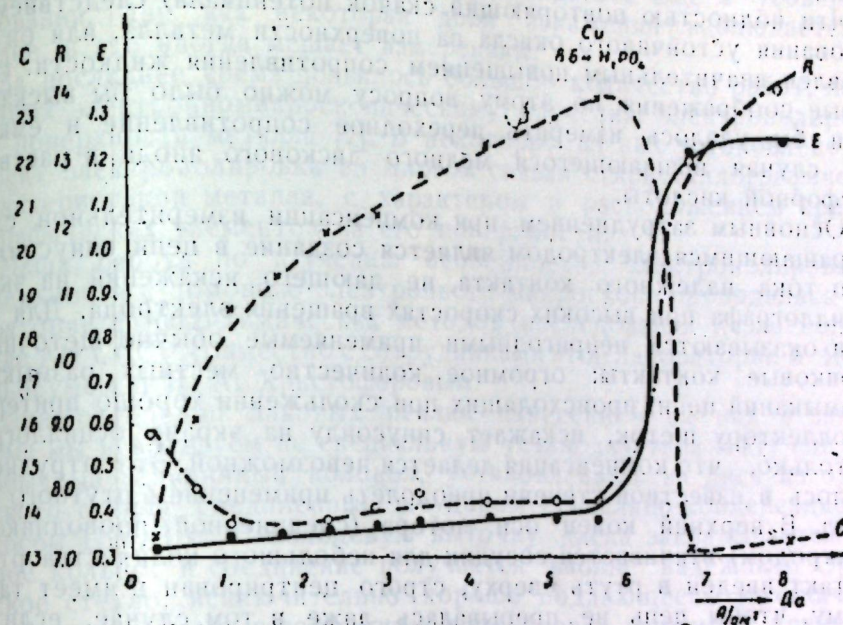


Рис. 3.

переходного сопротивления при анодной поляризации меди в растворах фосфорной кислоты различных концентраций можно видеть на рис. 2, 3, 4. Скачки потенциала, емкости и сопротивления во

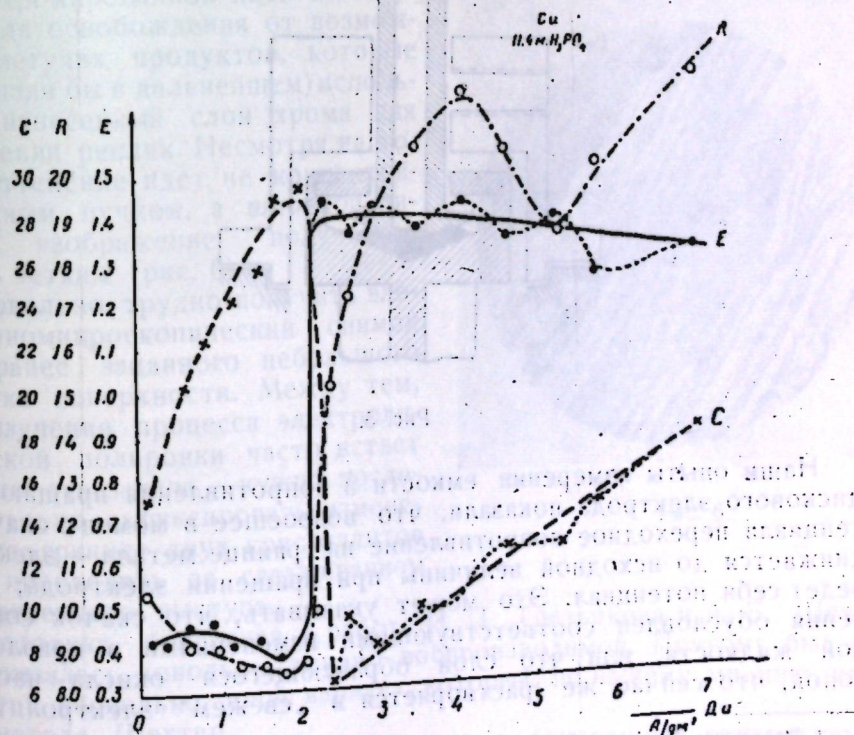


Рис. 4.

всех случаях одновременны, и плотность тока, соответствующая этим скачкам, закономерно связана с концентрацией кислоты*.

Эти результаты приводят, естественно, к вопросу о том, является ли скачок омического сопротивления на границе металл — раствор (почти полностью повторяющий скачок потенциала) следствием образования устойчивого окисла на поверхности металла, или он обусловлен значительным повышением сопротивления жидкости. Некоторые соображения по этому вопросу можно было бы высказать, если бы удалось измерить переходное сопротивление и емкость для случая вращающегося медного дискового анода в растворах фосфорной кислоты.

Основным затруднением при компенсации измерительной схемы с вращающимся электродом является создание в цепи синусоидального тока надежного контакта, не дающего искажений на экране осциллографа при высоких скоростях вращения электрода. Для этой цели оказываются непригодными применяемые обычно щеточные и шариковые контакты: огромное количество местных замыканий и замыканий цепи, происходящих при скольжении хорошо притертых к коллектору щеток, искажает синусоиду на экране осциллографа настолько, что компенсация делается невозможной. Эти затруднения удалось в известной степени преодолеть применением ртутного контакта. В верхний конец оси мотора (соединенной проводником с электродом) втачивается сосудик для небольшого количества ртути; контакт введен в ртуть сверху, строго центрирован и имеет такую форму, чтобы цепь не прерывалась даже в том случае, если при очень высоких скоростях вращения ртуть будет прижиматься к боковым стенкам сосуда (рис. 5).

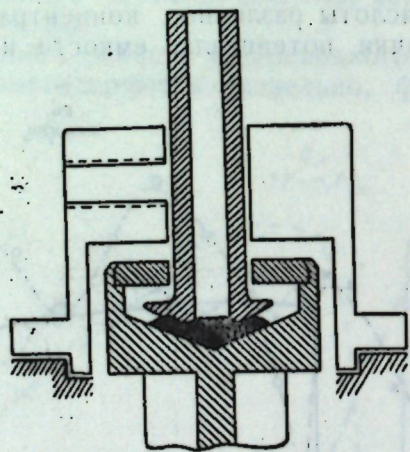


Рис. 5.

Наши опыты измерения емкости и сопротивления вращающегося дискового электрода показали, что возросшее в момент скачка потенциала переходное сопротивление на границе металл — электролит снижается до исходной величины при вращении электрода; так же ведет себя потенциал. Это может указывать, что скачок сопротивления обусловлен соответствующими изменениями в приэлектродной жидкости, или что слой образующегося окисла настолько тонок, что сейчас же растворяется в „свежем“ электролите, как

* Растворы фосфорной кислоты предварительно электролитически насыщались медью.

только он получает доступ к электроду. Установка для изучения поляризационной емкости и переходного сопротивления на границе металл — раствор обеспечивает возможность измерений, однако описанная система ртутного контакта пуждается еще в усовершенствовании, так как некоторая доля искажений наблюдается на экране, и это иногда мешает измерениям.

За последнее время появилось большое количество работ, посвященных электронномикроскопическому изучению электрополированной поверхности металла [2]. В некоторых из них установлено, что эффект электрополировки во многом связан с кристаллографической характеристикой металла, с характером и расположением кристаллографических элементов на его поверхности.

Наша работа по изучению особенностей электрополированной поверхности с помощью электронного микроскопа проводилась в лаборатории физико-химических методов исследования Казанского филиала АН СССР совместно с сотрудниками этой лаборатории Б. Я. Тейтельбаумом и В. А. Христофоровым.

При оттенении лаковых реплик нанесением на них в вакууме хрома мы используем не специальную установку типа ВУП или УВР, а обычный стеклянный колокол, установленный на диск из органического стекла, соединенный штуцером с масляно-конденсационным насосом ЦВЛ-100. В кольцевую выточку диска закладывается резиновое кольцо, и соединение получается вполне надежным. Органическое стекло, исключительно хорошо поддающееся механической обработке, не дает газообразных продуктов в вакуум, и приведение установки в состояние готовности с откачкой до 10^{-4} мм Hg является делом 25—35 минут. В связи с острой дефицитностью вольфрамовой проволоки, мы наносим хром электролитическим путем на нить лампочки накаливания, у которой удалены баллон и цоколь, и после предварительного прогрева этой хромированной нити в вакууме (для освобождения от возможных летучих продуктов, которые помешали бы в дальнейшем) используем нанесенный слой хрома для оттенения реплик. Несмотря на то, что оттенение идет не концентрированным пучком, а широкой линией, изображение получается очень четким (рис. 6).

Довольно трудно получить электронномикроскопический снимок с заранее заданного небольшого участка поверхности. Между тем, при изучении процесса электролитической полировки часто встает именно эта задача — нужно последовательно зафиксировать изменения на границе двух кристаллитов или проследить за сглаживанием определенного выступа.

Методика, описанная в работе И. И. Третьякова и А. Б. Шехтер [3], оказалась довольно трудно воспроизводимой. Поэтому был разработан несколько иной вариант, который, по нашему мнению, удобнее метода Шехтер.

Наблюдение за „посадкой“ сетки с отмеченным отверстием на нужный участок ведется в микроскоп, дающий не обратное, а пря-



Рис. 6.

мое изображение (для этого используются некоторые детали бинокля); это дает возможность лучше координировать движения. Электромагнит, в поле которого держится сеточка, укреплен в микроманипуляторе с тремя взаимно перпендикулярными направлениями движения. Благодаря этому мы можем спокойно подвести сетку

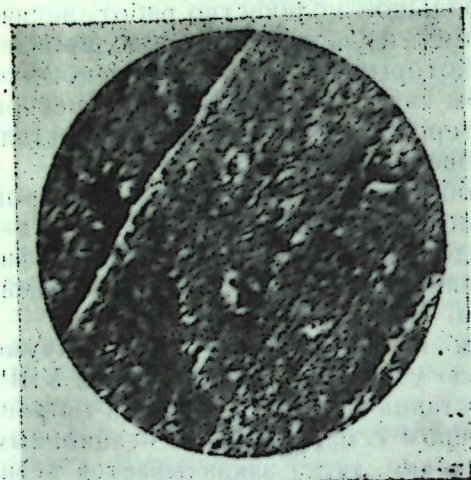


Рис. 7.



Рис. 8.

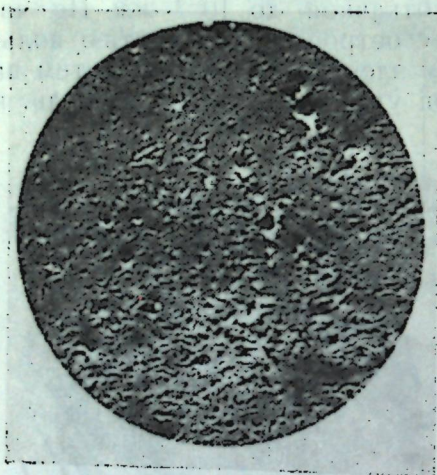


Рис. 9.

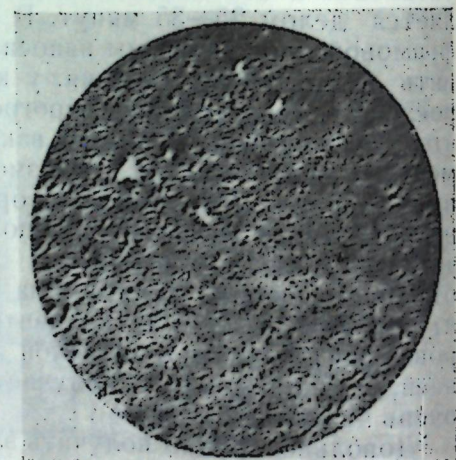


Рис. 10.

точно на нужный участок; делать это рукой, как рекомендуется в указанной работе, значительно труднее. Посадку сетки с отмеченным "окном" на реплику можно вести, не отделяя предварительно реплику от образца. При этом работа ведется не в проходящем свете, а при освещении с помощью опак-иллюминатора. После того, как сеточка посажена на место, ее можно укрепить на реплике двумя миниатюрными капельками клея (БФ-2) по краям, затем на реплику и сетку следует нанести сверху желатиновый слой и отделять реплику от образца обычным путем. Такая методика значительно уменьшает опасность порчи лаковой пленки и образца. Оттенивание реплики ведется уже на сетке.

Пользуясь указанной методикой оттенения реплик и выбора

участков для наблюдения, мы делаем снимки, отражающие изменения поверхности металла в результате электрополировки: поверхность металла до электрополировки (рис. 7, катаная медь в состоянии поставки; $\times 23\,000$); та же поверхность после полировки в фосфорной кислоте (рис. 8; $\times 23\,000$); монокристалл меди, плоскость 001, $\times 23\,000$, полирован в фосфорной кислоте (рис. 9); монокристалл меди, плоскость 110, полирован в фосфорной кислоте, $\times 23\,000$ (рис. 10).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дезидерьев Г. П., Березина С. И. Известия Каз. филиала АН СССР, серия хим., 3, 41 (1957).
2. ШигOLEV П. В. ЖФХ, 29, 682 (1955).
Bussy P., Chaudron G. C. R, 236, 2323 (1953).
Bussy P. C. R., 238, 247 (1954).
Welsh N. C. Research Correspondence. 8, 28 (1955).
Porra H., Spähn H. Metalloberfläche, 10, 329, 358 (1956).
3. Третьяков И. И., Шехтер А. Б. ДАН СССР, 66, 231 (1949); Гетерогенный катализ в химической промышленности (материалы Всесоюзного совещания 1953 г.). Москва, 1955, стр. 349—373.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ КАК МЕТОДА СЪЕМА МЕТАЛЛА С ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОЛОКИ ПРИ ЕЕ КАЛИБРОВКЕ ПО ОМИЧЕСКОМУ СОПРОТИВЛЕНИЮ

А. Т. Белевцев

Проволока, применяемая для намотки потенциометров, как правило, состоит из сплава двух и более составляющих. Сплавы на медной основе (константы, манганины, никелины, нейзильбер) имеют, кроме основной составляющей — меди, еще никель, марганец, цинк, алюминий, железо. Так, например, манганин имеет в своем составе пять составляющих. Остальные сплавы на медной основе имеют не менее трех составляющих. Подобная же картина наблюдается и для сплавов на никелевой, железной и даже серебряной и золотой основах.

И. Эпельбуэн [1] упоминает об обработке методом электрополировки лент и нитей из комплексных ферроникелей типа муметалл с примесью молибдена ($\text{Fe} - 25\%$; $\text{Ni} - 67\%$; $\text{Mo} - 4\%$; $\text{Cu} - 4\%$) для их утонения. Встречаются также примеры обработки методом электрополировки [2] тончайшей ($0,01 - 0,008$ мм) проволоки, изготовленной из нержавеющей стали. В 1955 году появились публикации [3] об обработке методом электрополировки тонкой проволоки диаметром 8 мк, изготовленной из вольфрама.

В литературе имеются указания, что изделия, полученные из прокатанного металла при помощи глубокой вытяжки или выдавливания, а также имеющие наклеп, обрабатываются электрополировкой, как правило, значительно лучше, чем литые, точеные или полученные электроосаждением.

Природа подобных явлений получила достаточно ясное освещение в работе Г. С. Воздвиженского и его сотрудников [4], показавших, что результаты электрополировки в значительной степени определяются текстурой поверхности, то есть степенью упорядоченности составляющих ее кристаллических зерен. Указанными исследователями экспериментально было подтверждено положение о том, что полируемость различных металлов и сплавов значительно улучшается с повышением степени совершенства текстуры металла.

Рассмотренные литературные данные свидетельствуют о возможности обработки методом электрополировки металлов и сплавов, из которых изготавливается проволока высокого сопротивления, приме-

няемая для намотки потенциометров и изготавливаемая только методом холодного волочения.

Сущность калибровки проволоки методом электрополировки заключается в том, что в процессе непрерывного движения через электролитическую ванну с ее поверхности в разных местах по длине снимается столько металла, сколько это необходимо для того, чтобы сопротивление проволоки по всей ее длине лежало в заданном диапазоне.

Конструктивная схема установки изображена на рис. 1. С катушки K_1 проволока перематывается на катушку K_2 . Она проходит через токоподводящие ролики 5 и поступает в ванну 1, в которую налит электролит.

Затем проволока проходит через трубку-катод 4, установленный на специальном приспособлении в ванне.

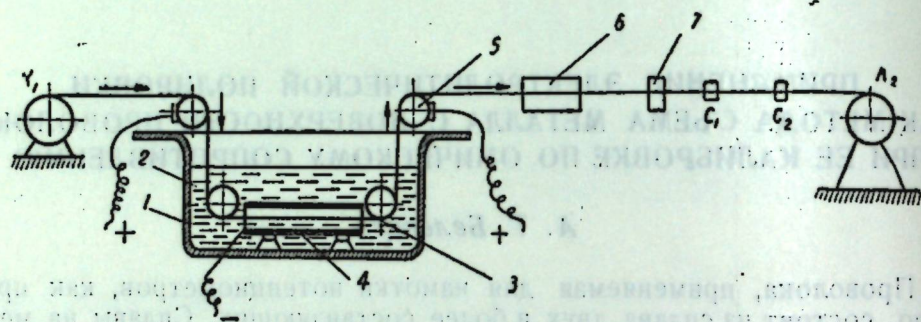


Рис. 1. Конструктивная схема установки для калибровки проволоки.

В момент прохода проволоки, которая является анодом, через катод происходит ее полировка; с проволоки снимается столько металла, сколько это необходимо для того, чтобы сопротивление этого участка было доведено до определенного значения. При выходе проволоки из ванны она поступает в промывочную ванну 6, наполненную водой; промытая от электролита проволока затем просушивается печкой 7 и, пройдя через два контакта C_1 и C_2 (отрезок проволоки, находящийся между контактами C_1 и C_2 , включен в мост Витстона в качестве четвертого плеча, см. ниже), наматывается на катушку K_2 .

При качественном постоянстве электролита и полируемого металла основным фактором, определяющим течение процесса, является режим, то есть сочетание следующих переменных характеристик процесса:

- 1) плотности тока (или потенциала) на полируемой поверхности;
- 2) температуры электролита вблизи полируемой поверхности;
- 3) длительности нахождения полируемой поверхности в рабочих условиях.

Предварительно нами было решено провести эксперименты по электрополировке проволоки, находящейся в статическом положении, так как в литературе нет указаний по вопросу об обработке методом электрополировки сплавов константан и нихром.

Для экспериментов брались отрезки проволоки длиной 100 мм. При обработке таких мелких деталей в качестве ванны для электрополирования был выбран стандартный стеклянный сосуд объемом 3,5 л. В качестве приспособлений для закрепления изделия была взята эбонитовая скоба, в гнездах которой крепились токоподводящие медные стержни.

При нахождении основных закономерностей электрополировки проволоки уже в предварительной части экспериментов была выявлена зависимость между параметрами режима и омическим сопротивлением проволоки:

$$R = f(D_a, t, \tau).$$

Кроме того, были найдены закономерности, дополняющие характеристику процесса:

$$\begin{aligned} \Delta D_a &= \varphi(t); \\ U &= \varphi_1(\Delta I); \\ U &= \varphi_2(\tau). \end{aligned}$$

Контроль за чистотой поверхности проволоки до и после обработки производился визуально с помощью бинокулярной лупы ($\times 36$).

Измерение сопротивления проволоки до и после обработки выполнялось с достаточной степенью точности. Был использован мост Витстона типа МВЛ-47 класса 0,05. Чувствительным элементом являлся гальванометр ГМП, $C = 8 \cdot 10^{-7}$ а.

Для экспериментов был взят голый константановый провод (твердый) с номинальным диаметром 0,15 мм (ГОСТ 5307-50) и нихромовый провод (X20H80) с номинальным диаметром 0,05 + 0,10 мм.

В результате анализа экспериментальных данных найдено, что стационарный процесс электрополировки наступает при времени выдержки детали в рабочих условиях свыше 2—4 сек. в зависимости от плотности тока в ванне и температуры электролита; зависимость между анодной плотностью тока, температурой электролита, временем выдержки и съемом металла с поверхности проволоки приближается к линейной (на рабочих участках).

Для калибровки константановой проволоки был выбран сернофосфорнохромовый электролит следующего состава:

Ортофосфорная кислота . . .	77%
Серная кислота	9%
Хромовый ангидрид	8%
Вода	6%

Для электрополировки нихромовой проволоки был выбран электролит, применяемый для электрополировки никеля, т. е. серная кислота уд. в. 1,6. Рабочая температура $18 \div 20^\circ \text{C}$.

В 1954 г. был разработан и изготовлен действующий макет установки для калибровки константановой проволоки. Была также разработана, изготовлена и испытана следящая система по автоматическому управлению процессом калибровки проволоки.

В период с июля 1955 года по июль 1956 г. была разработана, изготовлена и опробована установка для калибровки нихромовой проволоки.

Последняя установка была создана на основании теоретических и экспериментальных данных ранее разработанной экспериментальной установки, но применительно к сплаву нихром (X20H80).

На рис. 2 приведен общий вид макета установки для калибровки константановой проволоки.

С катушки K_1 проволока поступает на тормозной ролик 1, затем проходит через узел ванны 2, промывочную ванночку 3, контактное устройство 4, поступает в ванну 5, наполненную электролитом с поверхности проволоки. Проволока входит и выходит из ванны 5 при помощи трех роликов (внутренний ролик на фото не виден). После оконча-

чательной промывки проволока проходит под плитой 6 и просушивается.

Плитка представляет собой нагревательный элемент, состоящий из нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм.

Температура вблизи проходящей проволоки равна примерно 75–80° С, что обеспечивает ее полное высыхание.

Пройдя узел приемки 7, проволока наматывается на приемную

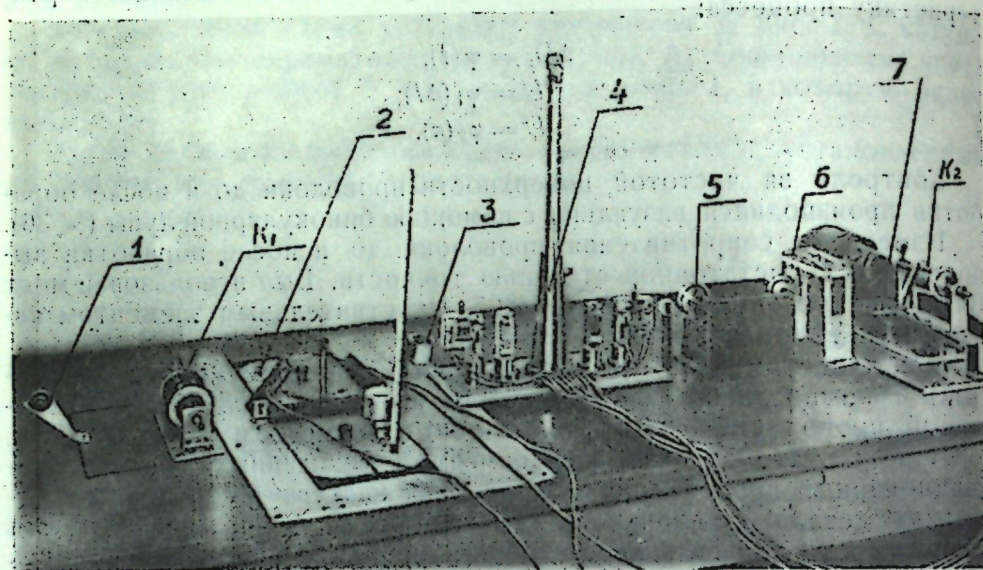


Рис. 2. Общий вид макета установки для калибровки константовой проволоки

катушку K_2 . Ниже приводится описание основных элементов конструкции макета установки.

На рис. 3 показан узел ванны. Катушка K_1 с проволокой-заготов-

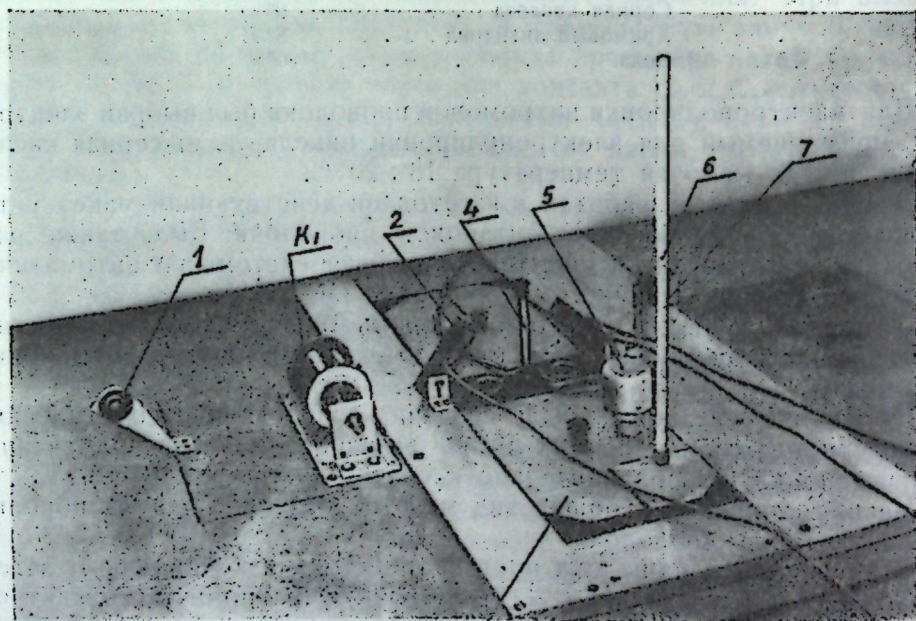


Рис. 3. Узел ванны.

кой закреплена в центрах, которые, в свою очередь, закреплены в кронштейнах. Кронштейны прикреплены к столу.

Прежде чем поступить в ванну, проволока перебрасывается через тормозной ролик 1. Катушка свободно вращается в центрах; проволока при перемотке идет с разным натяжением, провисая в различные моменты времени по-разному. Проволока как бы „играет“. Катушка при этом идет толчками. Тормозной ролик 1 представляет собой две половины, склепанные друг с другом так, что между ними образовывается острый угол (15–20°) без радиуса внутри. Если ролик прижимать пружиной к кронштейну, на котором он закреплен, то проволока, заклиниваясь, будет перемотываться с постоянным натяжением. В этом случае катушка K_1 идет ровно, без толчков. При зарядке проволоки через все звенья установки каждый раз устанавливалось предельно допустимое натяжение ее с помощью граммометра. Для константовой проволоки с номинальным диаметром 0,15 мм оно равно 430 г; нами установлено предельно допустимое натяжение с небольшим (30–50 г) запасом. Затем проволока идет через контактный ролик 2. Ролики 2, поставленные до и после ванны на подшипниках качения, закреплены в кронштейнах, которые в свою очередь, прикреплены к столу. Ролики 2 изготовлены из бронзы КМЦ-9-2 и имеют канавку глубиной 0,5 мм и шириной 1 мм.

На кронштейнах роликов закреплены с двух сторон токоподводящие щетки. Контактное давление щеток на торцы роликов

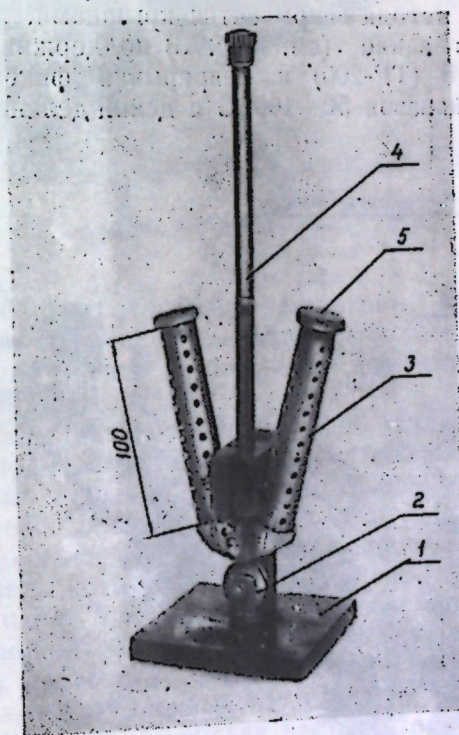


Рис. 4. Катод.

30 ± 5 г. Щетки изготовлены из берилловой бронзы толщиной 0,2 мм, и в них завальцованы серебряные контакты, обработанные по радиусу. Суммарные переходные сопротивления в системе щетка—ролик—проволока не превышали 0,005 ом. Кронштейны роликов могут поворачиваться в своих гнездах для того, чтобы обеспечить

удобство заправки ванны проволокой. В рабочем положении кронштейны наклонены над электролитической ванной 3 с тем, чтобы уменьшить расстояние между ванной и роликами. Проволока заходит в электролитическую ванну 3. Ванна изготовлена из листового свинца толщиной 2 мм и вставлена для придания жесткости в чехол, изготовленный из листового железа. Размеры ванны $100 \times 500 \times 200$ мм. Количество вмещаемого электролита 10 л. Ванна установлена на нагревательный элемент через окно, которое прорезано в столе. В ванне проволока протягивается вдоль всего катода 4. На рис. 3 виден только токоподводящий стержень катода. Катод 4 целиком показан на рис. 4. На плате 1, изготовленной из винипласта, закреплен кронштейн с роликом 2. Ролик 2 изготовлен из текстолита и служит для направления проволоки. На этой же плате 1 закреплен сам катод 3, который представляет собой одно целое с токоподводящим стержнем 4 и изготовлен из нержавеющей стали А1Т. Наружный диаметр катода равен 25 мм, внутренний — 23 мм. Отверстия в катоде ($\varnothing 2$ мм) служат для выхода газовых пузырей и для обмена электролита во время работы. Общая рабочая длина катода, найденная экспериментально при подборе наилучшего условия регулирования, равна 200 мм. Форма катода в виде угла объясняется стремлением сократить габариты всей установки. Для центрирования движущейся проволоки в катод вставлены две пробки 5, изготовленные из винипласта. Через плату на стержне 4 катод крепится к ванне резьбовыми зажимами. Для уменьшения испарения электролита ванна с двух сторон от катода закрывается крышками.

Температура в ванне (см. рис. 3) поддерживается с помощью терморегулятора 5 (ТР-200) и непрерывно фиксируется ртутным термометром 6 (диапазон $50-100^\circ\text{C}$ с ценой деления 1°C).

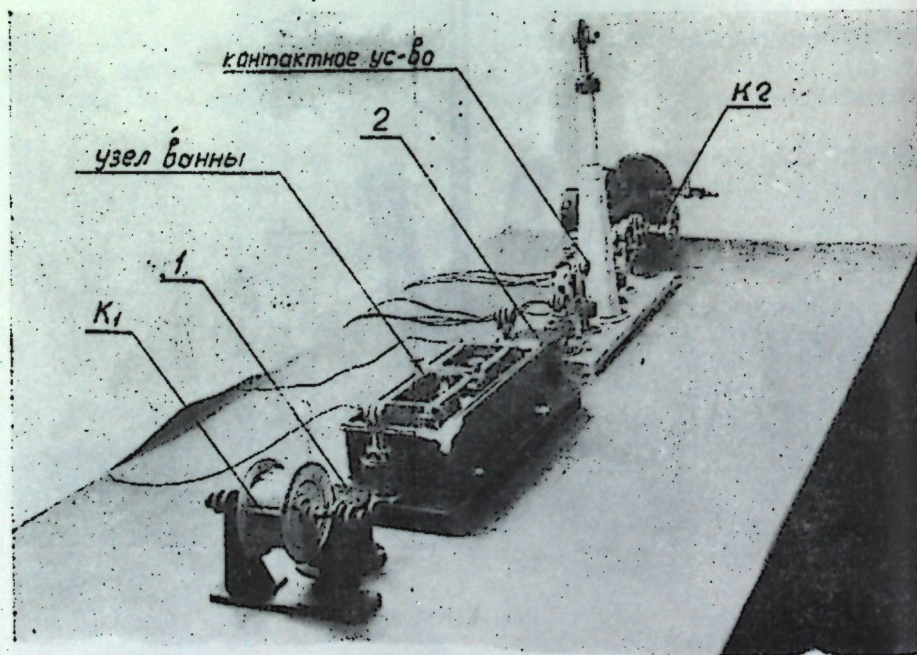


Рис. 5. Общий вид экспериментальной установки для калибровки нихромовой проволоки.

Точность регулирования температуры $\pm 2.5^\circ\text{C}$. Предварительная промывка проволоки от электролита осуществляется в водяной ванночке 7.

На рис. 5 приведена фотография общего вида экспериментальной установки для калибровки нихромовой проволоки. С катушки K_1 , закрепленной в центрах, проволока поступает в обезжиривающую ванну 1, наполненную CCl_4 , затем проходит через узел ванны, промывочную ванночку 2, наполненную водой, контактное устройство и наматывается на катушку K_2 . Ванна 2 необходима для того, чтобы удалить остатки электролита на поверхности проволоки. Проволока входит и выходит из ванны 2 при помощи ролика (ролик на фото не виден).

Ниже приводится описание основных элементов конструкции макета установки.

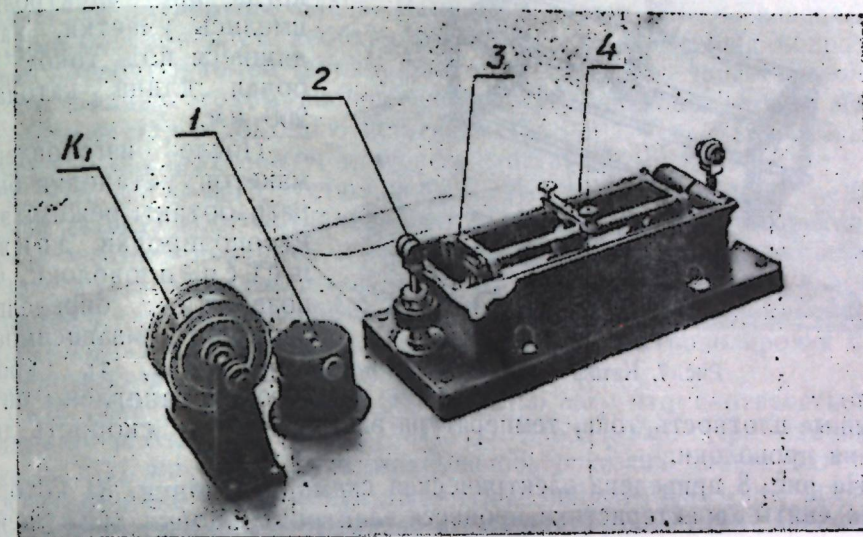


Рис. 6. Узел ванны.

На рис. 6 приведена фотография узла ванны. Катушка K_1 с проволокой-заготовкой закреплена в центрах, которые, в свою очередь, закреплены в кронштейнах. Кронштейны винтами прикреплены к плате, привинченной к столу.

При зарядке проволоки через все звенья установки каждый раз устанавливалось предельно допустимое натяжение ее с помощью граммометра путем поджима центров отдающей катушки. Затем проволока идет через обезжиривающую ванну 1 и ролик 2. Ролики проволока идет через обезжиривающую ванну 1 и ролик 2. Ролики 2, поставленные до и после ванны на подшипники качения, закреплены в кронштейнах, которые, в свою очередь, прикреплены к основанию ванны. Ролики 2 изготовлены из неолейкорита и имеют канавку. Затем проволока заходит в электролитическую ванну 3. Ванна изготовлена из листового винипласта и вставлена для придания жесткости в чехол, изготовленный из листового железа.

На рис. 6 видна только верхняя часть катода. Отдельное фото катода 4 приведено на рис. 7. Катод выполнен в виде прямоугольной рамы.

Собственно катодом служит проволока 1, натянутая на этой раме. Анодом служит проволока, протягиваемая через ванну посредством поддерживающих роликов 2, изготовленных из политетрафторэтилена — материала, не растворимого в кислоте. Подвод тока к проволоке осуществляется через специальный ролик 3.

Указанный ролик представляет собой две половины, изготовлен-

ные из политетрафторэтилена, между которыми зажата свинцовая пластина толщиной 0,15 мм. Ток к пластинке подводится через кронштейн и ось, причем сама ось ролика не находится в электролите.

В рабочем положении на ролике 3 делается один виток проволоки, что исключает паразитную поверхность свинца при удовлетворительной работе ванны.

Таким образом, ток электрополировки подводится непосредственно к ванне, что является большим преимуществом по сравнению с предыдущей схемой, когда вне электролита имелись участки, находящиеся под током. Рабочая длина катода — 200 мм.

После изготовления макетов установки были разработаны режимы электрополировки движущейся проволоки, что позволило определить характер зависимости $R=f(D_a, t, \tau)$; кроме того, установлены оптимальные плотность тока, температура электролита и скорость движения проволоки.

На рис. 8 приведена электрическая схема установки, на которой были сняты характеристики процесса электрополировки движущейся проволоки.

От общей сети переменного тока с промышленным напряжением 220 в, 50 гц ток поступал на первичную обмотку понижающего трансформатора 1.

Параллельно включен конденсатор 2 большой емкости, который

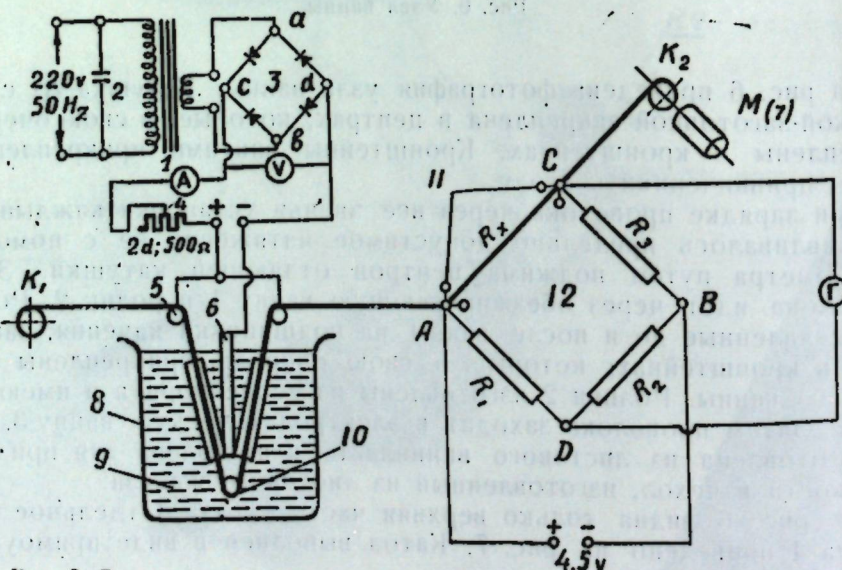


Рис. 8. Электрическая схема установки для определения характеристики процесса электрополировки движущейся проволоки.

Параллельно включен конденсатор 2 большой емкости, который

От общей сети переменного тока с промышленным напряжением 220 в, 50 гц ток поступал на первичную обмотку понижающего трансформатора 1.

стабилизировал напряжение. Со вторичной обмотки снимался ток напряжением 15 в, 1,5 а; затем ток включался в диагональ ab селенового выпрямителя 3, и постоянный ток с диагонали cd подключался к ванне.

Регулировка плотности тока в ванне осуществлялась реостатом 4. Знак плюс подавался на проволоку-анод 5, а знак минус — на катод 6.

Проволока, перематываясь электродвигателем 7 с катушки K_1 на катушку K_2 , проходит через ванну 8 с электролитом 9. В ванне проволока поддерживается роликом 10. Выйдя из ванны, проволока проходит контакты 11. Отрезок движущейся проволоки, заключенный между контактами и имеющий сопротивление R_x , включен в мост 12 в качестве четвертого плеча. Нами выбран мост МВЛ-47 класса 0,05, который обеспечивает необходимую точность измерения сопротивления обрабатываемой проволоки. Мост питается через диагональ AB постоянным током напряжением 4,5 в. Уравновешивание моста осуществляется с помощью гальванометра ГМП, $C=7 \cdot 10^{-8}$ а, включенного в измерительную диагональ моста CD .

Как видно из фото установки (см. рис. 2) и из самой электрической схемы, мост установлен после ванны, так как в противном случае нельзя измерить сопротивление обработанной проволоки.

Плотность тока является основным параметром режима электрополировки, регулированием которого осуществлялась калибровка проволоки. Поэтому влияние ее на процесс электрополировки было исследовано в первую очередь.

Сила тока изменялась от 300 до 1100 ma , что соответствовало диапазону плотности тока от 31,8 до 116,8 $a/d.m^2$. При изменении тока на 100 ma всякий раз записывалось показание моста Витстона.

Определение зависимости $\Delta R = \gamma(D_a)$ производилось при постоянных температуре электролита и скорости движения проволоки.

Интервал скоростей от 2,4 до 6 m/min , интервал температур от 60 до 90° C.

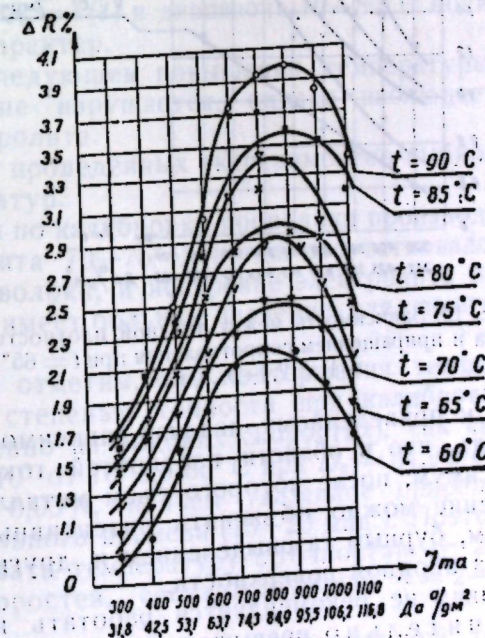


Рис. 9. Зависимость между анодной плотностью тока и приращением сопротивления при $V=2,4$ m/min и $t=60-90^\circ C$.

На рис. 9 приведены графики найденных зависимостей при $V = 2,4$ м/мин (const) для всех кривых и переменной температуре 60–90° С для этих же кривых.

Из приведенных графиков видно, что линейная зависимость между съемом¹ и плотностью тока существует лишь при плотностях тока примерно до 75 а/дм², причем при просмотре в бинокулярную лупу были видны следы травления. По этим причинам не рекомендуется работа на этом участке плотностей тока, хотя она наиболее выгодна для регулирования процесса.

Дальнейшее повышение плотности тока хотя и уничтожает травление, однако нарушает линейную зависимость.

Линейная зависимость сохраняется лишь при $V = 4,8$ и 6 м/мин и при $t = 60$ и 65° С; однако при этой температуре еще остаются следы травления.

Удаление следов травления достигается путем увеличения температуры электролита и анодной плотности тока.

В результате теоретического анализа и экспериментального исследования было установлено, что оптимальными плотностями тока являются 70–75 а/дм² и выше при скорости движения проволоки 4,8 и 6 м/мин и температуре электролита выше 65° С (см. рис. 10).

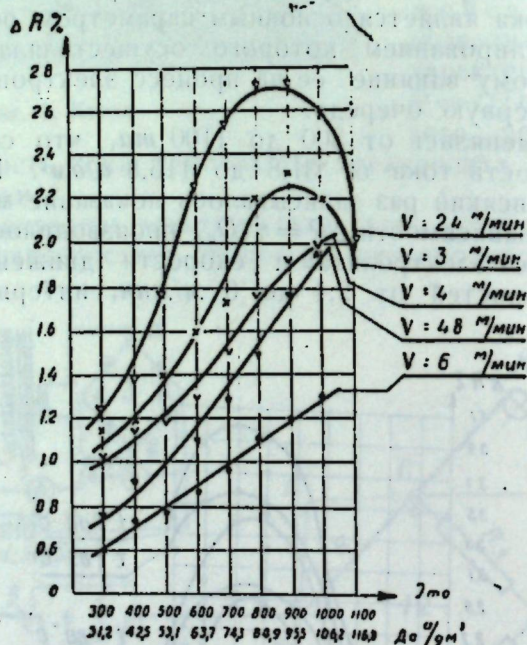


Рис. 10. Зависимость между анодной плотностью тока и приращением сопротивления при $t = 65^\circ \text{C}$ и $V = 2,4–6$ м/мин.

В дополнение к приведенному анализу зависимостей $\Delta R = \gamma(D_a)$ необходимо сказать, что в области плотностей тока 85–100 а/дм² наблюдается максимум, после которого съем металла резко падает.

Подобное явление можно объяснить интенсивным электрохимическим травлением, бурным газовыделением и другими процессами, происходящими на анодной поверхности.

По этим причинам не рекомендуется работать в области плотностей тока, значительно превышающих 75 а/дм².

¹ Указанный съем, как ранее было отмечено, выражался только через смическое сопротивление.

По рассмотренным графикам уже можно судить, какими оптимальными температурами электролита и скоростями движения проволоки необходимо пользоваться, чтобы обеспечить соответствующее качество поверхности обработанной проволоки при наиболее благоприятных условиях регулирования [работа на линейном участке $\Delta R = \gamma(D_a)$ и достаточной производительности.

Однако нами были найдены также зависимости $\Delta R = \lambda(t)$ и $\Delta R = \beta(\tau)$ с тем, чтобы проверить предыдущие зависимости с одновременным уточнением конкретных величин.

На рис. 11 представлены графические зависимости $\Delta R = \lambda(t)$ при $D_a = 95,5$ а/дм² и $V = 2,4–6$ м/мин.

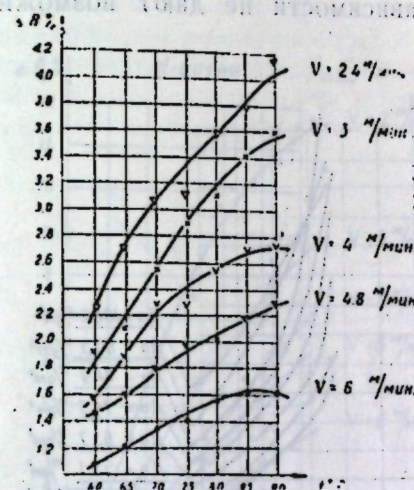


Рис. 11. Зависимость между температурой электролита и приращением сопротивления при $D_a = 95,5$ а/дм² и $V = 2,4–6$ м/мин.

Зависимость $\Delta R = \lambda(t)$ в диапазоне 70–80° С носит, главным образом, линейный характер.

Хотя при последующем повышении температуры линейная зависимость резко не нарушается, однако наблюдается интенсивное испарение электролита.

На основании проведенных экспериментов выбираем оптимальный диапазон температур.

Эксперименты по калибровке проволоки производились при температуре электролита 70–75° С, когда отсутствовало растравливание поверхности проволоки, и испарение электролита было незначительным. Последнее имеет большое значение для увеличения срока службы электролита.

В заключение отметим, что поддержания температуры электролита с высокой степенью точности при калибровке проволоки не требуется (особенно на высоких скоростях), так как при изменении температуры на 10° от 70° до 80° С при $D_a = 84,9$ а/дм² и $V = 6$ м/мин ΔR составляет 0,03%, причем указанное приращение происходит в течение длительного времени (15–20 мин.). Поэтому вполне достаточно поддерживать температуру с точностью $\pm 2,5^\circ \text{C}$.

Диапазон скоростей, соответствующий $\tau = 2–5$ сек., был 2,4 и 6 м/мин.

Эксперименты производились при постоянной температуре электролита и плотности тока. Запись показаний производилась при точках: 2,4; 3; 4; 4,8 и 6 м/мин, что соответствовало $\tau = 5; 4; 3; 2,5$ и 2 сек. Прежде всего необходимо отметить общую закономер-

ность для зависимости $\Delta R = \beta_1(V)$: с увеличением скорости движения проволоки съём металла уменьшается (рис. 12).

Указанная закономерность объясняется тем, что увеличение скорости движения проволоки ведет к уменьшению времени выдержки ее в ванне, и, соответственно, к уменьшению съема металла.

Последнее хорошо согласуется с литературными данными и с результатами проведенных нами предварительных экспериментов.

Дальнейший анализ показывает, что зависимость $\Delta R = \beta_1(V)$ приближается к линейной по мере повышения температуры электролита и плотности тока. Причем это наблюдается, главным образом, при температуре выше 70°C и плотности тока выше $60\text{--}70\text{ а/дм}^2$. Сами по себе указанные зависимости не дают возможности выбрать ту

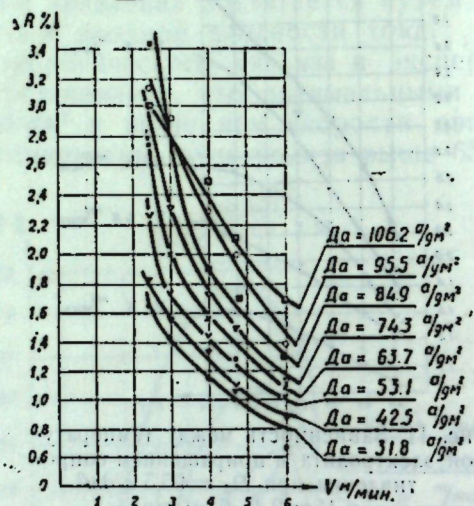


Рис. 12. Зависимость между скоростью движения проволоки и приращением сопротивления при $D_a = 31.8\text{--}106.2\text{ а/дм}^2$ и $t = 75^\circ\text{C}$.

или иную скорость движения проволоки, так как любая выбранная скорость остается постоянной в течение всего периода калибровки проволоки. Однако они подтверждают предыдущие эксперименты для нахождения зависимостей $\Delta R = \gamma(D_a)$ и $\Delta R = \lambda(t)$, при анализе которых было высказано положение в пользу наибольшей скорости. В частности, мы проводили все эксперименты по калибровке константановой проволоки при скорости 6 м/мин , что соответствовало $\tau = 2\text{ сек}$.

На второй экспериментальной установке были проведены эксперименты по калибровке нихромовой проволоки.

Для экспериментов была взята проволока с номинальными диаметрами 0.05 мм ; 0.08 мм ; 0.10 мм .

Предварительно были также установлены зависимости $\Delta R = f(D_a; V)$.

На рис. 13 изображены зависимости $\Delta R = \gamma(D_a)$ для проволоки диаметром 0.05 мм , при $V = 2\text{--}6\text{ м/мин}$, $t = 18\text{--}20^\circ\text{C}$.

Из рассмотрения указанных графиков следует, что все они весьма близки к прямолинейной зависимости, что является благоприятным фактором для создания следящей системы.

На рис. 14 изображены зависимости $\Delta R = \beta_1(V)$ для проволоки диаметром 0.05 мм при $D_a = 15.9\text{--}127.2\text{ а/дм}^2$ и $t = 18\text{--}20^\circ\text{C}$.

Из рассмотрения указанных графиков следует, что с увеличением скорости движения проволоки съём металла уменьшается, что яв-

ляется вполне естественным, так как время выдержки в ванне пропорционально уменьшается.

Зависимости всех графиков не имеют строго линейного характера, так как на поверхности проволоки происходят сложные электрохимические процессы, недостаточно изученные практикой.

Оптимальными плотностями тока нами приняты плотности свыше 100 а/дм^2 , когда отсутствует электрохимическое травление. Скорость движения проволоки $6\text{--}10\text{ метров в минуту}$.

Мы разработали конструкцию автоматического регулятора калибровки и осуществили этот регулятор в виде экспериментальной действующей установки.

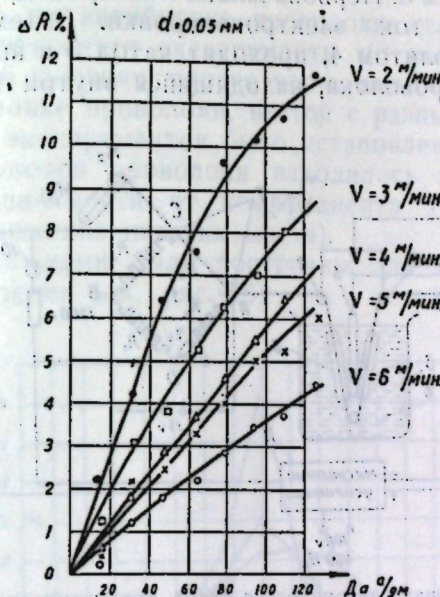


Рис. 13. Зависимость между анодной плотностью тока и приращением сопротивления при $V = 2\text{--}6\text{ м/мин}$ (нихром).

При разработке схемы автоматического регулятора калибровки основными исходными данными явились зависимости $\Delta R = \gamma(D_a)$; $\Delta R = \lambda(t)$; $\Delta R = \beta_1(V)$, а также величина и характер колебания сопротивления проволоки по длине.

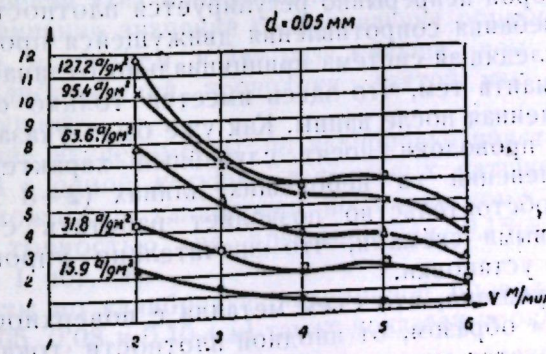


Рис. 14. Зависимость между скоростью движения проволоки и приращением сопротивления при $D_a = 15.9\text{--}127.2\text{ а/дм}^2$.

Большим числом экспериментальных исследований было установлено, что ΔR в подавляющем большинстве случаев достигает 0,05–0,1% через 2–3 м. В отдельных случаях погрешность $\Delta R = 0,05$ –0,1% нарастает лишь через 5–7 м.

Имея в виду, что длина проволоки между крайними токоподводящими элементами установки равна 1,5 м, т. е. в два раза меньше минимальной длины, эквивалентной $\Delta R = 0,05$ –0,1%, мы вправе ожидать удовлетворительных результатов по калибровке проволоки при выбранном автоматическом регуляторе калибровки.

На рис. 15 представлена общая электрическая схема автоматического регулятора калибровки.

Проволока непрерывно перематывается с катушки K_1 на катушку K_2 электродвигателем 8. Первоначально она проходит ролики 2, через которые подается ток электрополировки. Затем она поступает в ванну 3 с электролитом 4, проходит катод 5 и выходит на второй ролик 2. Отрезок проволоки, находящийся внутри катода, является

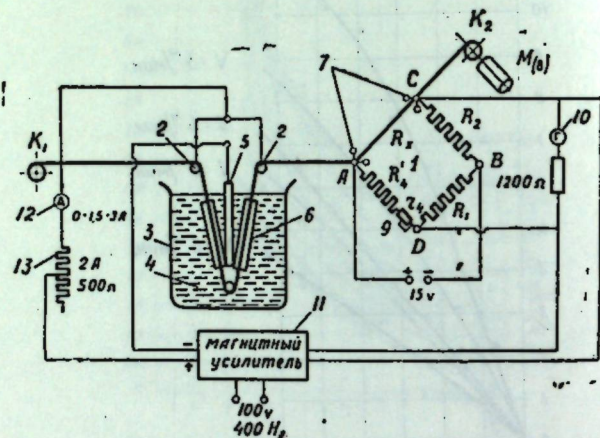


Рис. 15. Общая электрическая схема автоматического регулятора калибровки проволоки.

анодом 6 и к нему подключается положительный полюс источника тока; отрицательный подключается к катоду. Затем проволока проходит контактное устройство 7.

Отрезок проволоки, заключенный между контактами 7, дает с диагонали CD моста 1 непрерывный сигнал на вход магнитного усилителя.

На выходе магнитного усилителя включена электролитическая ванна 3, на которой непрерывно регулируется плотность тока в зависимости от колебания сопротивления движущейся проволоки.

Описанная следящая система принципиально отличается от первоначального варианта тем, что здесь имеется только одна мостовая схема, установленная после ванны. Как уже было указано, колебания сопротивления проволоки носят случайный характер, но резких (0,2–0,5%) изменений на небольших длинах (2–3 м) не имеют.

Последнее обстоятельство позволяет работать с одной, а не с двумя мостовыми схемами, что значительно упрощает наладку и эксплуатацию установки.

Ранее было указано, что съем металла с поверхности проволоки зависит, главным образом, от анодной плотности тока D_a в ванне, которая регулируется магнитным усилителем, а также от времени выдержки проволоки в рабочих условиях τ , температуры электролита t и свойств электролита.

Если D_a является управляемым параметром, τ — постоянным, то температура электролита поддерживается терморегулятором с точностью $\pm 2,5^\circ \text{C}$, что, безусловно, с течением времени принципиально влияет на съем. Свойства электролита во времени также изменяются.

Многочисленными экспериментами установлено, что два переменных фактора — температура и свойства электролита — изменяются во времени плавно, а не скачками. Практически мы не в состоянии поддерживать указанные параметры постоянными, так как эта задача слишком сложная и в настоящее время вряд ли выполнимая. Поэтому нам остается только учесть их действие соответствующим выбором системы регулирования.

Задача эта была решена путем постановки контактирующего устройства после ванны.

Эксперименты по калибровке проволоки делятся на две части. К первой части относятся эксперименты по калибровке проволоки в пределах одной катушки; вторая часть включает в себя эксперименты по калибровке проволоки, взятой с разных катушек.

В результате экспериментов было установлено, что ΔR калиброванной константовой проволоки находилось в пределах от 0,12 до 0,07% (в зависимости от коэффициента усиления магнитного усилителя и напряжения питания моста).

Дополнительно нами были построены для некоторых образцов кривые распределения (см. рис. 16).

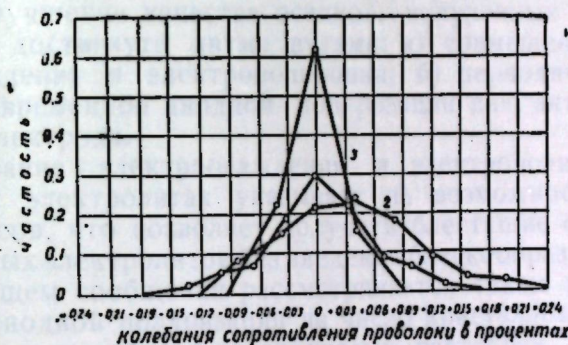


Рис. 16. Кривые распределения колебания сопротивления проволоки: 1 — для проволоки, взятой с начала катушки; 2 — для проволоки, взятой с конца катушки; 3 — для калиброванной проволоки.

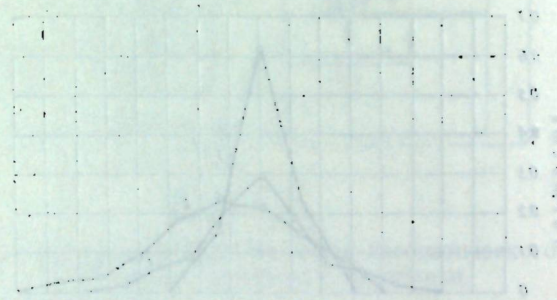
Из рассмотрения этих кривых распределения сделано заключение, что поле рассеивания значений сопротивления образцов калиброванной проволоки, в среднем, в два раза меньше, чем поле рассеивания для некалиброванной проволоки, взятой как с начала, так и с конца катушки.

Последующие эксперименты по калибровке константовой проволоки, взятой с одной катушки и с разных катушек, также подтвердили возможность калибровки по омическому сопротивлению проволоки с точностью, не превышающей 0,15% (от величины сопротивления 1 пог. м).

Эксперименты по калибровке нихромовой проволоки (номинальный диаметр 0,05, 0,08 и 0,10 мм) также показали удовлетворительные результаты.

Проволока была откалибрована со средней точностью 0,15–0,25% (от величины сопротивления 1 пог. м).

1. Erelboin I. Revue de metallurgie. 49, № 12, 1952.
2. Colner H. Metal Progress. 59, 795 (1951).
3. V. D. I., Zeitschrift, Mai 15, 1955.
4. Возвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Дмитриев В. А. ДАН СССР, 65, 697 (1949).
5. Белевцев А. Т. НИИТ, Труды Института, № 73, 1957.



ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА

А. Т. Ваграмян, А. П. Попков

Институт физической химии АН СССР

Широкое развитие в последние годы получил метод электроосаждения металлов током переменного направления (реверсированным током). Электролитические осадки металлов, полученные током переменного направления, как правило, имеют плотную мелкокристаллическую структуру и в ряде случаев получаются гладкими и блестящими. Улучшение качества осадков, полученных этим методом, может быть достигнуто двумя путями: а) совмещением процессов электроосаждения и электрополировки; б) периодическим наложением кратковременной анодной поляризации для активирования поверхности электрода.

Исследование электроосаждения и электрополировки серебра в цианистых электролитах указывает на возможность совмещения этих процессов, что позволяет получать блестящие осадки из обычных цианистых электролитов без введения блестящих добавок.

В настоящем сообщении рассматривается также влияние кратковременной анодной поляризации на число кристаллов, образующихся при осаждении серебра в азотнокислых растворах. Механизм электролитических процессов в этом случае несколько упрощается, так как исключаются сложные процессы, имеющие место при поляризации электрода токами, намного превышающими предельные.

Рассмотрим вначале электроосаждение серебра в цианистых электролитах. На рис. 1

представлены кривые зависимости катодной и анодной поляризации от времени при электролизе симметричным током переменного направления. При низких плотностях поляризующего тока (кривая 2) катодная и анодная ветвь поляризационной кривой медленно возрастают во времени, не достигая предельных значений. При увеличении плотности тока (кривая 2) пре-

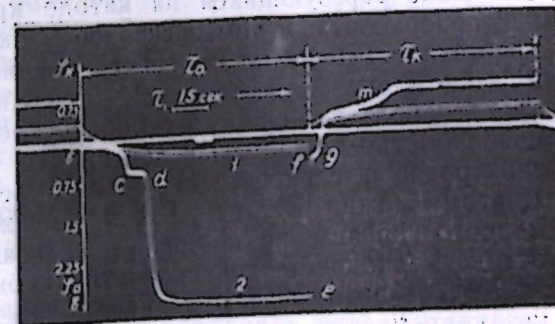


Рис. 1. Изменение катодной и анодной поляризации при электролизе симметричным током переменного направления:
 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ — 0,25 н., $\text{KCN}_{\text{св}}$ — 0,38 н., $t = 18-20^\circ \text{C}$;
 кривая 1: $i = 10 \text{ мА/см}^2$; кривая 2: $i = 50 \text{ мА/см}^2$.

дельное значение катодной поляризации наступает через 3 сек. (участок *mn*) и сопровождается обильным выделением водорода, а предельное значение анодной поляризации наступает через 1,5 сек. (точка *c*) и при этом происходит интенсивное окисление поверхности (участок *cd*). После того как вся поверхность покрывается слоем окиси, поляризация анода резко смещается в положительную сторону (участок *de*). При этом на электроде наблюдается утолщение слоя окиси и выделение пузырьков кислорода. При повторном переключении тока (точка *e*) происходит резкое смещение поляризационной кривой в отрицательную область, причем на анодной ветви также наблюдается площадка (*fg*), характеризующая скорость удаления окиси. Из представленной осциллограммы видно, что анодная ветвь кривой 2 изменяется аналогично ранее рассмотренным анодным поляризационным кривым, снятым без наложения катодного импульса. Как отмечалось выше, при периодическом образовании и растворении слоя окиси поверхность электрода становится блестящей. Очевидно, что при низких концентрациях свободного цианистого калия в электролите, когда предельная анодная плотность тока становится намного меньше предельной катодной плотности тока, и при определенных соотношениях катодного (τ_k) и анодного (τ_a) периодов, когда продолжительность осаждения намного больше времени анодного растворения, могут быть достигнуты такие условия электролиза, при которых катодная поляризация не достигает предельного значения, а анодная соответствует окислению серебра.

Осадки серебра, образующиеся при пропускании переменного тока в таких условиях, когда возникший при катодном импульсе слой серебра периодически подвергается электрополировке анодным импульсом, получаются гладкими и блестящими. Основными условиями, способствующими получению блестящих осадков серебра из обычных цианистых электролитов, являются следующие:

- 1) низкая концентрация цианистого калия;
- 2) высокая плотность тока;
- 3) наличие на поверхности электрода при кратковременном анодном импульсе слоя окиси серебра.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что при определенных условиях осаждения серебра в цианистых электролитах можно совмещать два процесса: электроосаждение и электрополировку.

Переходя к другому случаю электроосаждения серебра, следует отметить, что при использовании тока переменного направления можно получать мелкокристаллические плотные осадки. Известно, что число образующихся на катоде кристаллов зависит от состояния поверхности, и чем пассивнее электрод, тем меньше возникает кристаллов. Поскольку пассивирование поверхности обусловлено в данном случае адсорбцией поверхностно-активных веществ, то анодная поляризация может способствовать окислению и удалению поверхностно-активных веществ, что приводит к активированию электрода, а следовательно, и к увеличению числа кристаллов. Поэтому можно полагать, что при осаждении металлов током переменного направления анодная поляризация способствует получению осадка мелкокристаллической структуры.

Другая возможная причина увеличения числа кристаллов после кратковременной анодной поляризации может заключаться в возникновении новых центров за счет преимущественного растворения мелких выступов и обломков кристаллов серебряного электрода, которые при изменении направления тока становятся новыми цент-

рами кристаллизации. Для проверки возможности получения мелкокристаллических осадков нами проводилось количественное определение числа кристаллов, образующихся на поверхности электрода при осаждении серебра из азотнокислых растворов током переменного направления.

Как известно, при электроосаждении металлов на одноименных катодах (например, при осаждении серебра на серебряном электроде) число кристаллов, образующихся при данном потенциале, зависит от состояния поверхности электрода. Состояние же поверхности электрода, находящегося в растворе, меняется под влиянием весьма разнообразных факторов и поэтому число образующихся на катоде кристаллов не остается постоянным от опыта к опыту, хотя при многократном их повторении усредненные значения характеризуют условия электролиза. В связи с этим для определения зависимости числа образующихся кристаллов от условий электролиза проводилась серия опытов и на основании полученных данных определялось среднее арифметическое число кристаллов, отвечающее данным условиям. Подсчет кристаллов производился под микроскопом. Большинство кристаллов имело ясные очертания, что позволяло достаточно точно определять их количество. Исследования проводились в условиях, когда число образующихся на электроде кристаллов не превышало 100—120.

На рис. 2 представлены кривые зависимости числа кристаллов от напряжения при электроосаждении серебра в 2 н. $\text{AgNO}_3 + 2$ н. KNO_3 на серебряном электроде с предварительной его в растворе без тока в течение одной минуты.

Кривая 1 получена при поляризации катода постоянным током. Кривая 2 получена в тех же условиях, но предварительно электрод поляризовался анодно в течение 10 сек. Кривые 3 и 4 сняты после предварительной анодной поляризации электрода соответственно в течение 20 и 30 сек. Из графика следует, что число кристаллов закономерно увеличивается с ростом напряжения. При сравнении кривой 1 с кривыми 2, 3, 4 видно, что после предварительной анодной поляризации электрода наблюдается резкое увеличение числа кристаллов. Из кривых также следует, что с увеличением продолжительности предварительной анодной поляризации количество образующихся кристаллов возрастает до определенного значения и дальнейшее увеличение продолжительности анодной поляризации (кривые 3 и 4) не влияет существенно на число образующихся кристаллов.

Как указывалось выше, увеличение числа кристаллов после предварительной анодной поляризации можно объяснить либо окислением поверхностно-активных веществ, либо увеличением числа активных участков в результате преимущественного растворения острых выступов, имеющих на поверхности электрода.

Высказанные предположения о причинах увеличения числа кристаллов при предварительной анодной поляризации легко проверить.

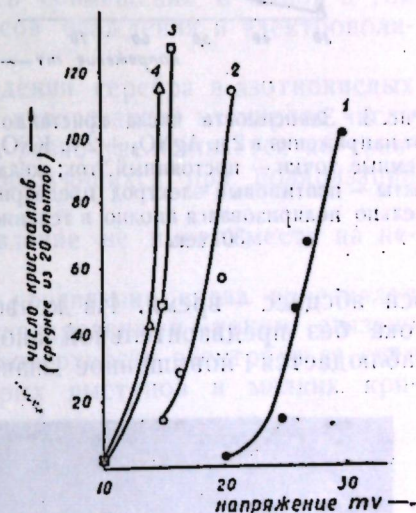


Рис. 2. Зависимость числа образующихся кристаллов от напряжения и времени предварительной анодной поляризации серебряного электрода.

Так, если считать, что увеличение числа кристаллов связано с частичным окислением адсорбированных поверхностно-активных веществ, а не с растворением мелких кристаллов электрода, то аналогичный эффект увеличения количества кристаллов можно наблюдать при электроосаждении серебра на нерастворимом электроде. Для проверки этого предположения проводились опыты на платиновом катоде. На рис. 3 показана зависимость числа кристаллов от напряжения при осаждении серебра в 2 н. $\text{AgNO}_3 + 2\text{ н. KNO}_3$ на платиновом катоде постоянным током и с предварительной анодной поляризацией электрода в течение 30 сек. Как видно из кривой, число кристаллов, образующихся при осаждении постоянным током и с предварительной анодной поляризацией, совпадает. Это указывает на то, что при анодной поляризации не происходит активирования поверхности платинового электрода за счет окисления и удаления поверхностно-активных веществ, тогда как предварительная анодная поляризация серебряного электрода резко увеличивает число активных центров кристаллизации.

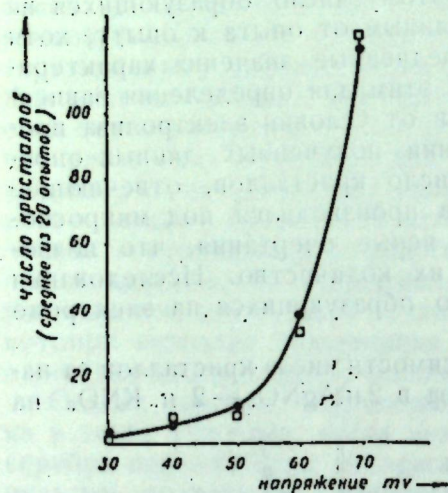


Рис. 3. Зависимость числа кристаллов от напряжения в 2 н. $\text{AgNO}_3 + 2\text{ н. KNO}_3$; темные точки — постоянный ток; квадраты — платиновый электрод предварительно поляризовался анодно в течение 30 сек.

При снятии поляризационных кривых на серебряном и платиновом электродах также было обнаружено их существенное различие. На рис. 4 представлена осциллограмма, снятая при осаждении серебра на серебряном электроде. По оси ординат отложены значения перенапряжения (η_k и η_a), а по оси абсцисс — время. Из кривой видно, что в момент включения тока без предварительной анодной поляризации (точка *a*) вначале наблюдается повышенное значение поляризации катода, что обус-

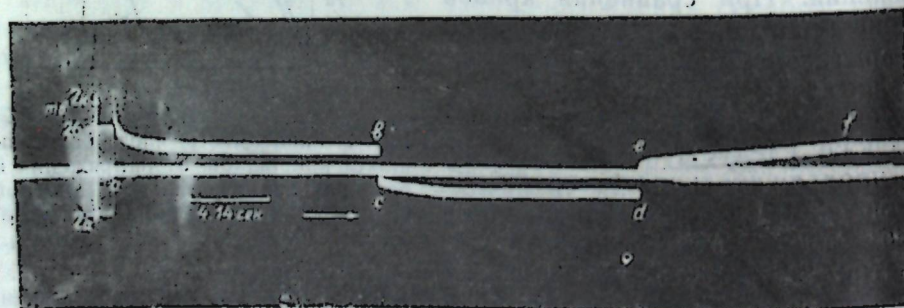


Рис. 4. Изменение перенапряжения со временем при поляризации электрода током, меняющим свое направление в 2 н. $\text{AgNO}_3 + 2\text{ н. KNO}_3$.

словлено пассивированием поверхности. При переключении тока (точка *b*) поляризация смещается в положительную область (участок кривой *cd*) и последующее изменение направления тока (точка *d*) приводит к плавному увеличению η_k (участок *ef*). Медленное возрастание η_k после предварительной анодной поляризации

указывает на активирование поверхности электрода, по всей вероятности, за счет интенсивного растворения мелких кристаллов и острых выступов. Преимущественное растворение острых выступов и мелких кристаллов связано как со слабой адсорбцией на них различного рода чужеродных частиц¹, так и с их большей упругостью растворения по сравнению с крупными кристаллами. В результате этого резко возрастает число активных участков на поверхности электрода и при последующем изменении направления тока возникает значительно больше кристаллов. При снятии поляризационной кривой на нерастворимом платиновом электроде независимо от того, поляризуется он предварительно анодно или нет, активирования не происходит, и в момент включения тока наблюдается скачок потенциала, что указывает на пассивное состояние поверхности.

Резюмируя изложенное, можно отметить, что увеличение числа кристаллов на серебряном электроде после предварительной анодной поляризации связано с увеличением общего числа активных центров на поверхности электрода за счет растворения энергетически более выгодных участков поверхности.

Выводы

1. На основании исследования анодных и катодных процессов при электроосаждении серебра током переменного направления в цианистых растворах показана возможность совмещения в одной и той же электролитической ячейке процессов осаждения и электрополировки серебра.

2. Показано, что при электроосаждении серебра в азотнокислых растворах с предварительной анодной поляризацией электрода число кристаллов, образующихся на катоде, резко увеличивается по сравнению с количеством кристаллов, образующихся при поляризации катода постоянным током.

3. Показано, что обнаруженное явление не имеет места на нерастворимом платиновом электроде.

4. Высказано предположение, что увеличение числа кристаллов при электроосаждении серебра реверсированным током связано с увеличением активных центров на поверхности электрода за счет преимущественного растворения острых выступов и мелких кристаллов.

¹ Как известно, адсорбция, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, больше на гранях крупных кристаллов и углублениях и отличается от адсорбции, вызванной электростатической поляризацией.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕДИ И ЦИНКА

В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская

Химический институт Казанского филиала АН СССР

Процесс электрополировки, как и любой другой процесс электрохимического растворения металла, связан с разрушением его кристаллической решетки.

Особенность этого разрушения в рассматриваемом случае состоит в том, что в конечном итоге электрополированная поверхность оказывается свободной от каких-либо закономерных фигур травления.

На основании данных, полученных при микроскопическом исследовании поверхности с применением обычных оптических методов, можно прийти к выводу, что такой результат достигается только в том случае, когда различные кристаллические элементы металлической поверхности будут растворяться в процессе электрополировки с одинаковой скоростью.

Однако, использование электронномикроскопического метода исследования позволяет раскрыть более тонкую структуру электрополированной поверхности, которая характеризуется своеобразной "субмикроскопической" шероховатостью.

Такая шероховатость уже не оказывает влияния на оптическую гладкость поверхности и обычно не принимается во внимание. Таким образом, вопрос о том, происходит ли в результате электрополировки полное сглаживание поверхности или остается какой-то рельеф, сводится, по существу, к масштабам измерений [1].

В том случае, когда избирательный характер растворения не может быть обнаружен при помощи обычных оптических методов, мы будем говорить о наличии одинаковой скорости растворения различных кристаллических элементов поверхности.

С более высокой скоростью в процессе электрополировки растворяются только микровыступы в силу их геометрических преимуществ. Эти геометрические преимущества могут резко проявляться благодаря возникновению тонкого околоанодного слоя, который имеет различный градиент концентраций у микровыступов и микровпадин [2].

Заметим, что преимущественное растворение микровыступов имеет место и в том случае, когда они выполнены менее активными кристаллическими элементами по сравнению с микровпадинами.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные, относящиеся к затронутым вопросам.

Опыты проводились на образцах отожженной поликристаллической меди (температура отжига 860°) и на различных гранях монокристаллов меди. Монокристаллы выращивались по методу кристаллизации из расплава [3]. Определение ориентации кристаллографических плоскостей в монокристалле производилось рентгенографическим методом¹.

Электролитом во всех опытах служила фосфорная кислота удельного веса 1,53.

Рассмотрим изменения в структуре поверхности металла, которые наблюдаются после анодного растворения по режиму, отвечающему одной из точек на участках поляризационной кривой AB , BC и CD (рис. 1).

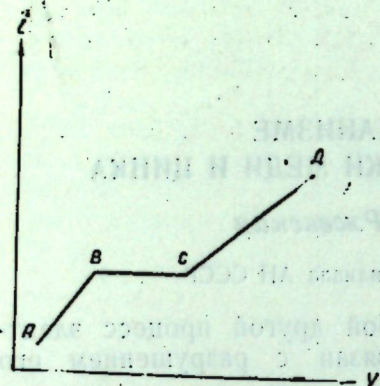


Рис. 1. Зависимость между напряжением и плотностью тока при анодном растворении меди в H_3PO_4 .

При плотности тока 1 а/дм^2 и напряжении $0,12 \text{ в}$ (участок AB) происходит растравливание предварительно отполированной поверхности металла с выявлением микроструктуры (рис. 2, а). Если такую растравленную поверхность анодно растворять при режиме, соответствующем участку кривой BC или CD , то наблюдается следующее. При плотности тока 50 а/дм^2 и напряжении $5,5 \text{ в}$ с увеличением продолжительности растворения происходит постепенное выравнивание растравленной поверхности. Уже через 10 сек. (рис. 2, б)

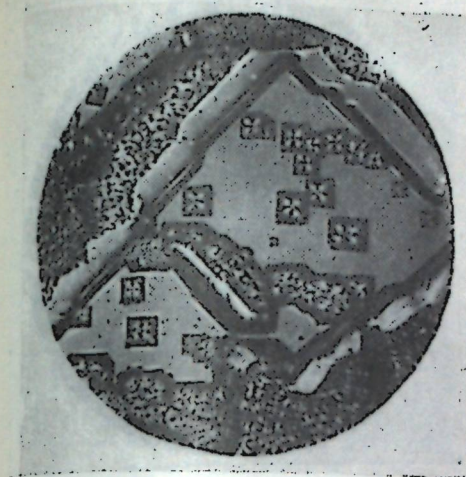
можно заметить преимущественное растворение отдельных граней с образованием округлых форм. Через 100 сек. (рис. 2, в) уже не представляется возможным различить выявленную ранее микроструктуру, а через 4,5 мин. все признаки микроструктуры полностью устраняются, поверхность становится оптически гладкой (рис. 2, г). Такой же результат можно получить и при растворении индивидуальных плоскостей монокристалла меди. При режиме растворения, отвечающем участку AB поляризационной кривой, на указанных плоскостях образуются специфические фигуры травления (рис. 3, а, б, в). Возникающие в процессе травления микровыступы очевидно будут менее активны по сравнению с микровпадинами. Однако, после анодного растворения при режиме, отвечающем горизонтальному участку CD , во всех трех случаях получается полированная поверхность, следы предварительного растравливания полностью устраняются.

Если подвергнуть электрополировке предварительно растравленную поверхность цилиндрического монокристалла, в котором плоскость куба расположена под углом приблизительно 30° к оси цилиндра, то оказывается, что в результате электрополировки все участки поверхности становятся одинаково гладкими.

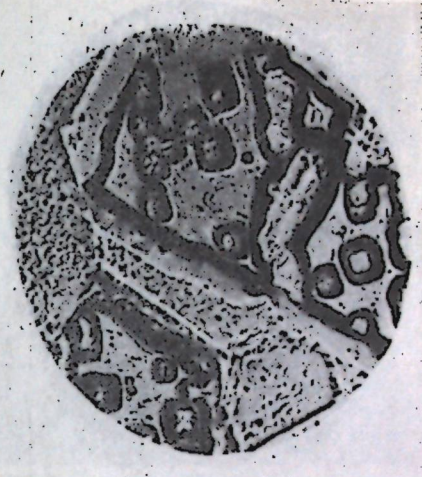
Цилиндрическая форма монокристалла сохраняется неизменной, даже после длительной электрополировки, несмотря на то, что его поверхность выполнена плоскостями различных индексов.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что преимущественное растворение микровыступов происходит независимо от того, какими кристаллическими элементами они выполнены и находятся они в напряженном состоянии или нет.

¹ Рентгенографические и электронномикроскопические исследования выполнены В. А. Христофоровым.



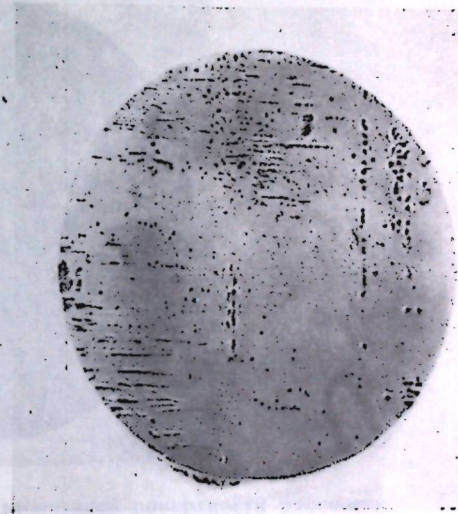
а



б



в



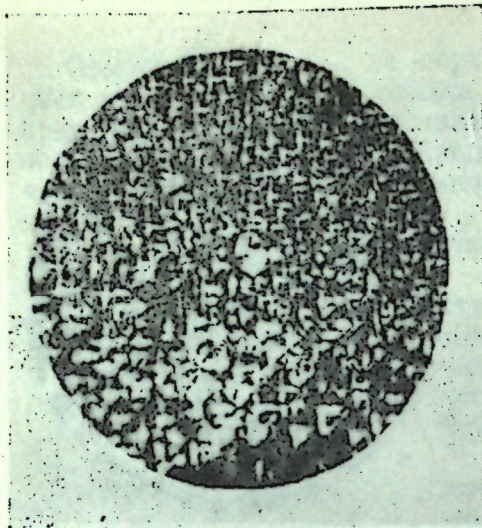
г

Рис. 2. Микроструктура поликристаллической меди при анодном растворении ее в H_3PO_4 ($\times 480$):
а — 30 мин. при $D_a = 1 \text{ а/дм}^2$; б — 10 сек. при $D_a = 50 \text{ а/дм}^2$;
в — 100 сек. при $D_a = 50 \text{ а/дм}^2$; г — 4,5 мин. при $D_a = 50 \text{ а/дм}^2$.

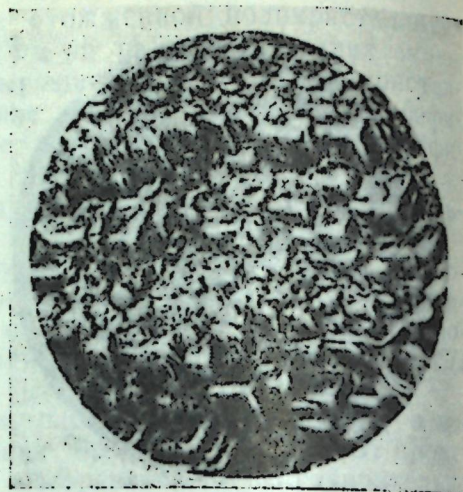
Наличие субмикроскопической шероховатости на электрополированной поверхности, которая обнаруживается при электронномикроскопическом исследовании, указывает на то, что в субмикроскопических масштабах растворение металла при электрополировке носит своеобразный избирательный характер [4]. На рис. 4, 5 и 6 представлены фотографии электрополированных плоскостей октаэдра, ромбододэкаэдра и поликристаллической меди, снятые с помощью электронного микроскопа при увеличении $3000\times$.

Из приведенных фотографий видно, что характер субмикроскопической шероховатости для различных плоскостей монокристалла и для поликристаллической меди не имеет принципиальной разницы.

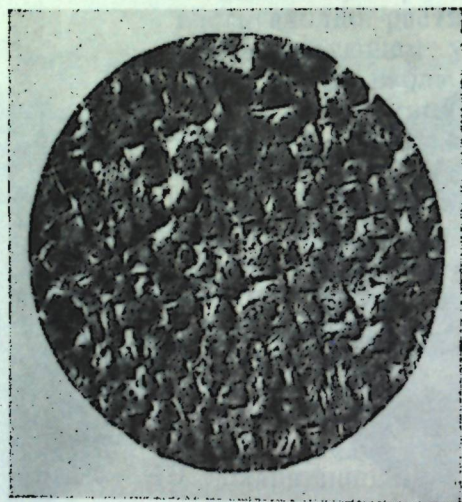
¹ При съемке применялись целлулоидные пленки, оттененные хромом.



a



b



в

Рис. 3. Микроструктура плоскостей монокристаллов меди при анодном растворении их в H_3PO_4 ($\times 480$):
a — плоскость куба; б — плоскость октаэдра; в — плоскость ромбододекаэдра.

Следовательно, эта шероховатость не зависит от того, какими кристаллическими элементами выполнена поверхность полированного образца. Следует также отметить, что характер субмикроскопической шероховатости на разных участках даже одной и той же плоскости неодинаков, хотя она и имеет в большинстве случаев своеобразные округлые формы. Причины возникновения такой шероховатости пока точно не выяснены, однако есть основания полагать, что ее возникновение связано с наличием различных дефектов в металле — искажения кристаллической решетки, неравномерное распределение примесей, микропоры и др.; кроме того, очевидно, оказывают существенное влияние локальные концентрационные, химические и диффузионные изменения в околоэлектродной зоне электролита.

Главным в механизме электрополировки, по нашему мнению, является вопрос о том, почему в процессе растворения металла по режиму электрополировки не происходит структурного травления.

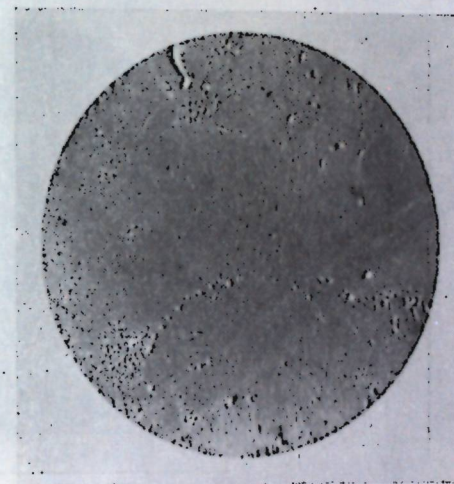
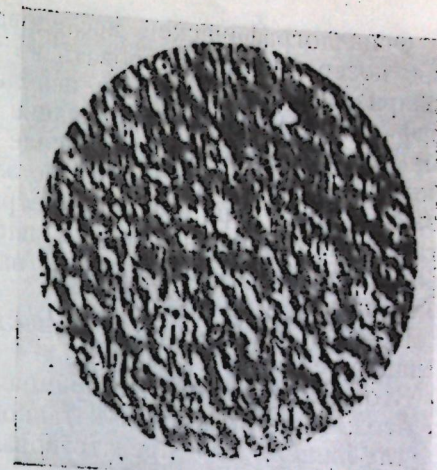
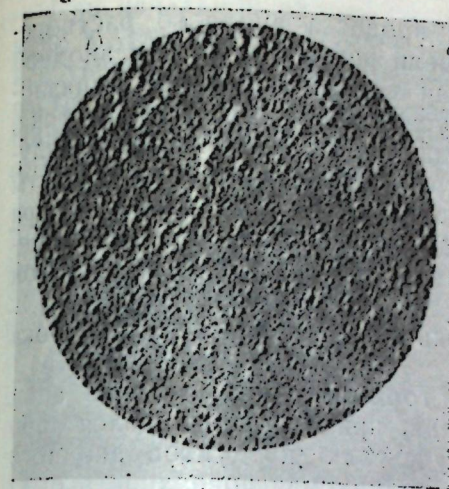


Рис. 4. Микрофотографии электрополированной поверхности плоскости октаэдра монокристалла меди ($\times 23\ 000$).

Причиной этого, очевидно, является образование такого пограничного слоя, который, с одной стороны, предохраняет поверхность металла от структурного травления, а с другой — не препятствует его растворению. Такой слой, по-видимому, состоит на поверхности металла из тонкой пленки окисного типа и тонкого околоанодного слоя электролита, имеющего очень высокую концентрацию продуктов растворения.

Пока еще нет единого взгляда относительно существования и роли околоанодного слоя электролита и окисной пленки на поверхности металла во время электрополировки. Большинство выдвинутых гипотез так или иначе связывают механизм процесса либо с образованием вязкой пленки, либо с образованием окисных пленок.

Нам представляется более правильным рассматривать механизм процесса электрополировки одновременно связанным и с образованием пленки окисного типа, и с возникновением околоанодной пленки электролита.

Осциллографическое исследование процесса анодного растворения позволяет зафиксировать во времени различные стадии анодной поляризации [5]. Нами был использован восьмишейфовый осциллограф типа МПО-2 в комбинации с усилителем постоянного тока, имеющим высокое сопротивление входа. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Предварительные опыты показали, что при потенциометрическом включении ванны и при отношении площади анода к площади катода, равном 1:150, изменение напряжения на клеммах ванны определяется только анодной поляризацией (рис. 7).

Поэтому в дальнейшем записывалось только изменение силы тока и напряжения во времени.

В опытах этой серии применялся горизонтальный медный анод из отожженной и холоднокатанной меди, причем он находился либо в углублении, что препятствовало удалению продуктов анодного растворения с его поверхности, либо полируемая поверхность была обращена ко дну ванны, что способствовало удалению этих продуктов.

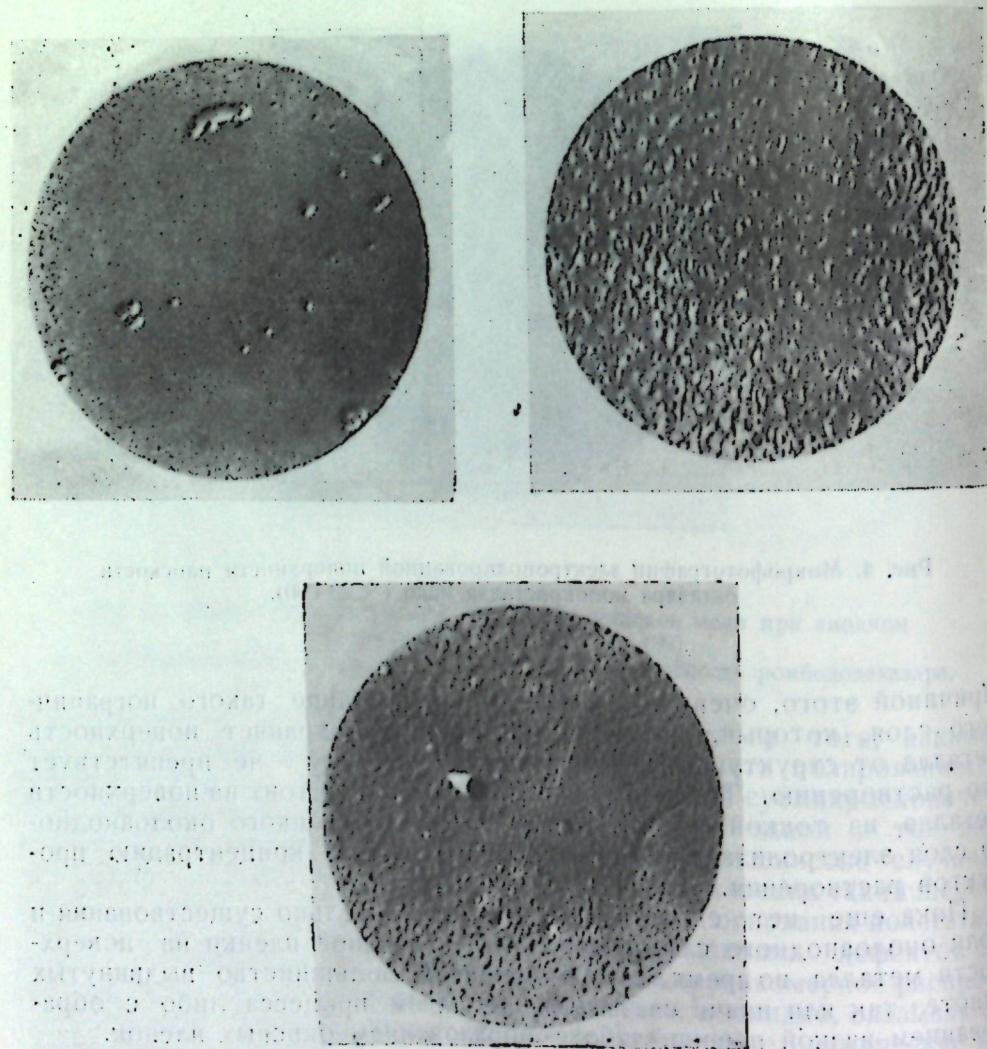


Рис. 5. Микрофотографии электрополированной поверхности плоскости ромбодекаэдра монокристалла меди ($\times 23\ 000$).

При начальной плотности тока $2,9\text{ а/дм}^2$ (анод из отожженной меди в углублении) в течение первых 4 минут происходит постепенное увеличение напряжения, что связано с накоплением продуктов растворения у поверхности анода, затем начинается осцилляторный процесс — периодическое изменение напряжения и силы тока (рис. 8, а, б, в).

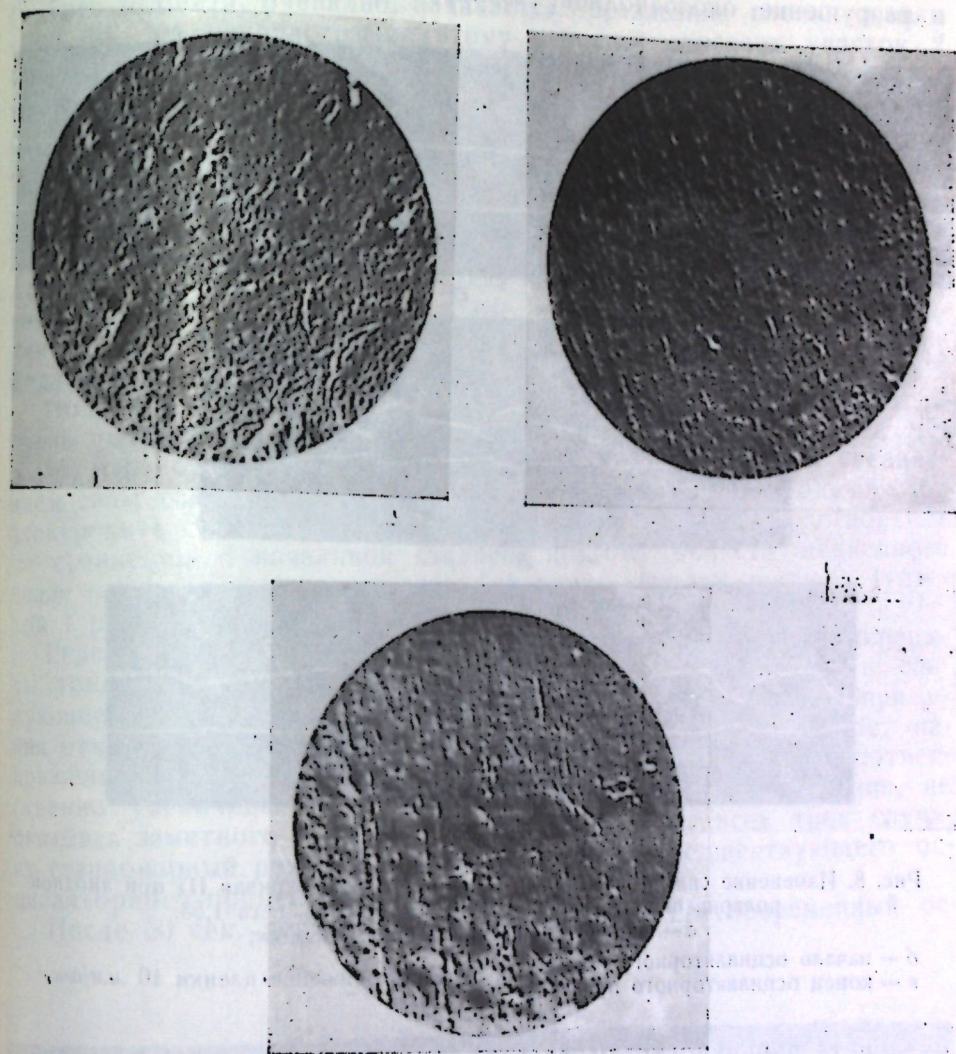


Рис. 6. Микрофотографии электрополированной поверхности поликристаллической меди ($\times 23\ 000$).

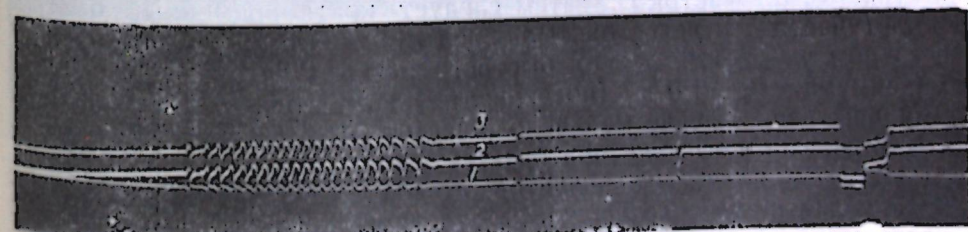


Рис. 7. Изменение силы тока, напряжения и потенциала при анодной поляризации меди в H_3PO_4 : 1 — сила тока; 2 — напряжение; 3 — потенциал (скорость движения пленки 1 мм/сек.)

Продолжительность осцилляторного процесса при данных условиях опыта равна 50—60 сек.; напряжение изменяется в пределах 0,40—0,85 в. На этой стадии процесса начинается электрополировка. После прекращения осцилляторного процесса устанавливается стационарный режим электрополировки без газовыделения. Во время осцилляторного процесса происходит периодическое формирование и разрушение околоанодной "изолирующей" пленки, которая пред-

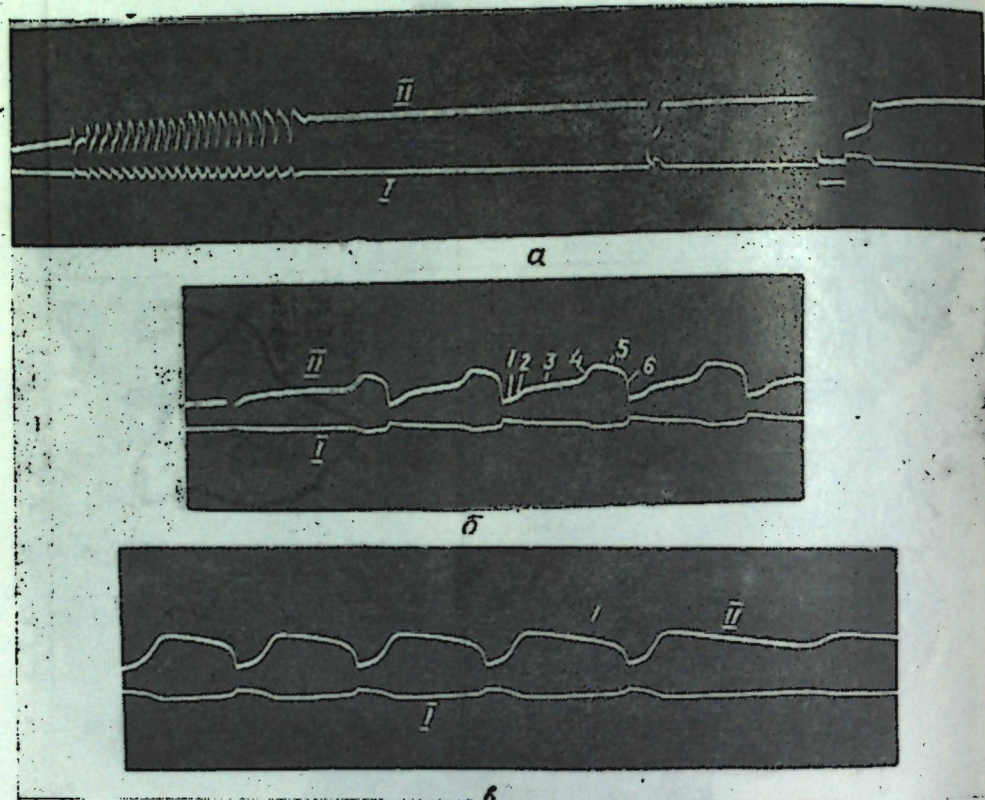


Рис. 8. Изменение силы тока (кривая I) и напряжения (кривая II) при анодной поляризации отожженной меди в H_3PO_4 уд. веса 1,53:
а — скорость движения пленки 1 м.м/сек;

б — начало осцилляторного процесса } скорость движения пленки 10 м.м/сек.
в — конец осцилляторного процесса }

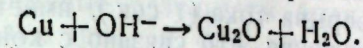
охраняет поверхность металла от растравливания. Каждый цикл осцилляторного процесса имеет несколько стадий.

После резкого падения напряжение вновь начинает увеличиваться. В первые 0,2—0,3 сек. оно увеличивается сравнительно медленно (рис. 8, б, участок 1), затем следует кратковременный быстрый рост (участок 2), далее опять период медленного роста (участок 3), а за ним уже новый период быстрого роста (участок 4). Достигнув максимума ~0,9—1,0 в (потенциал ~1,1 в), напряжение начинает уменьшаться, вначале медленно (участок 5), а затем быстро (участок 6), после чего цикл повторяется вновь.

Перед окончанием осцилляторного процесса период роста напряжения уже нельзя расчленить на отдельные стадии. Продолжительность медленного спада возрастает. Характер представленных кривых свидетельствует о сложности протекающих на аноде процессов.

В период поляризации, предшествующей началу осцилляторного

процесса, происходит постепенное накопление продуктов анодного растворения у поверхности анода, что приводит к увеличению сопротивления и соответствующему росту напряжения. Так происходит до тех пор, пока напряжение не достигнет значения, при котором становится возможным новый электрохимический процесс:



С этого момента, очевидно, начинается образование пленки закиси меди [6]. На осциллограмме этому процессу отвечает участок 2 (рис. 8, б, напряжение ~0,5 в, потенциал ~0,65 в). После образования такой пленки происходит дальнейшее насыщение околоанодного слоя электролита продуктами растворения, что находит отражение в медленном росте напряжения.

На участке кривой 4, вероятно, происходит образование окисной пленки (потенциал анода ~0,9—1,0 в).

В результате всех этих процессов сила тока значительно снижается, поступление ионов металла в раствор уменьшается, начинают превалировать диффузионные процессы, концентрация продуктов растворения у анода начинает уменьшаться, напряжение медленно падает (участок 5).

Подход к поверхности анода свежего электролита приводит к очень быстрому растворению окисной пленки на поверхности металла, что сопровождается резким падением напряжения и увеличением силы тока. В конце осцилляторного процесса прианодный слой электролита становится более насыщенным продуктами растворения по сравнению с начальной стадией, поэтому область медленного спада напряжения отвечает уже большему периоду времени (участок 1 рис. 8 в).

Если после установления стационарного режима делать перерывы тока различной продолжительности, то можно отметить следующее (рис. 9). После перерыва тока в 1 сек. на кривой напряжения отмечается два участка: первый отмечает медленный рост напряжения, второй — быстрый. После 5 и 10 сек. перерыва соответственно увеличивается период медленного роста напряжения, не оказывая заметного влияния на второй период. Во всех трех случаях стационарный режим устанавливается без предшествующего осцилляторного процесса.

После 60 сек. перерыва уже наблюдается кратковременный ос-

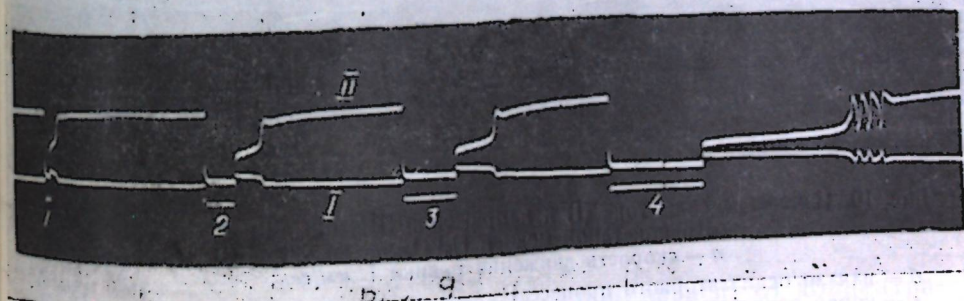
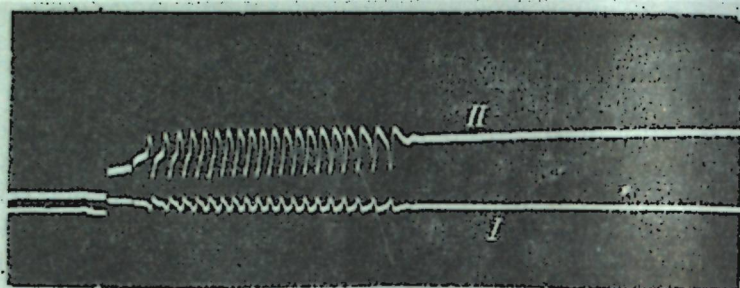


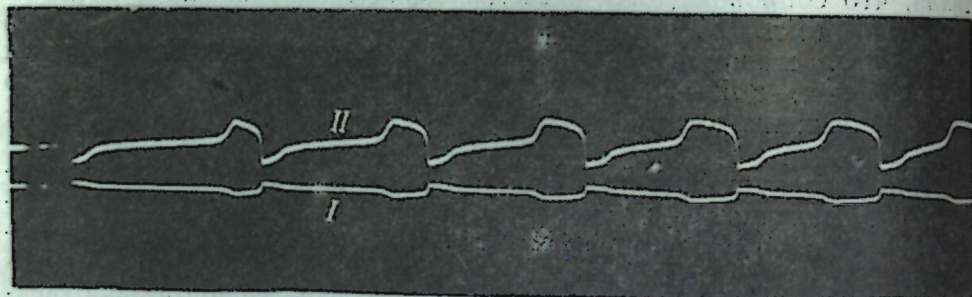
Рис. 9. Влияние перерывов тока на анодную поляризацию медного анода в H_3PO_4 уд. веса 1,53:
I — сила тока, II — напряжение;

1 — перерыв тока: 1 сек.
2 — " : 5 сек.
3 — " : 10 сек.
4 — " : 60 сек. } скорость движения пленки 1 м.м/сек.

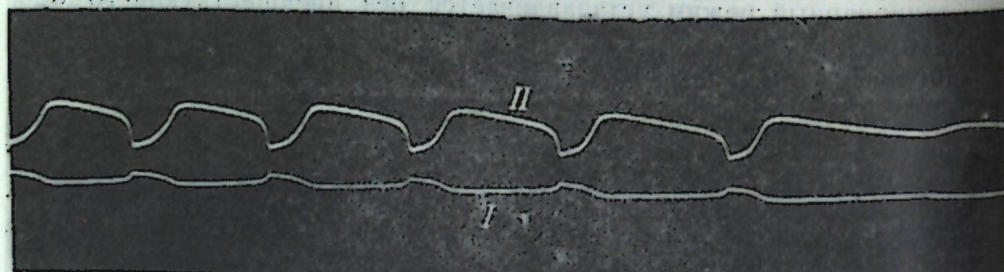
цилляторный процесс. Поскольку в рассматриваемом случае анод находился в углублении, то, после установления стационарного режима полировки, над его поверхностью возникает слой, насыщенный продуктами растворения. Насыщение можно довести вплоть до выпадения фосфатов в осадок, и несмотря на это, даже после кратковременного перерыва тока (1 сек.), имеет место период медленного подъема напряжения, что связано с концентрационными изменениями у поверхности анода. Так как в данных условиях опыта



a



б



в

Рис. 10. Изменение силы тока (I) и напряжения (II) при анодной поляризации холоднокатаной меди в H_3PO_4 уд. веса 1,53:
а — скорость движения пленки 1 мм/сек;

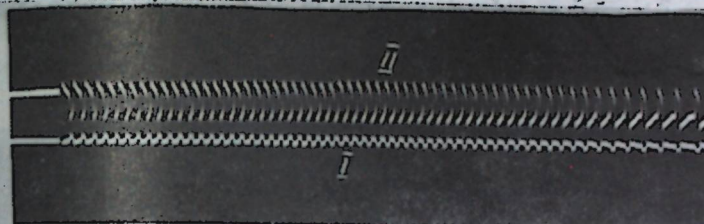
б — начало осцилляторного процесса } скорость движения пленки 10 мм/сек.
в — конец осцилляторного процесса }

диффузия продуктов анодного растворения затруднена, казалось бы, что кратковременный перерыв тока не должен сопровождаться последующим заметным накоплением этих продуктов около анода. Однако, присутствие на кривой напряжения небольшого участка

с малым углом наклона свидетельствует о протекании процесса накопления каких-то продуктов. Не исключена возможность, что здесь имеет место образование малоустойчивых промежуточных продуктов растворения.

Совершенно аналогичные результаты были получены в опытах с холоднокатаной медью (рис. 10, а, б, в).

Если анод расположить полируемой поверхностью ко дну ванны, характер осцилляторного процесса существенно изменится (рис. 11, а, б, в). На осциллограммах выделяется четыре участка (рис. 11, б): 1 — медленное увеличение напряжения — вызвано накоплением продуктов растворения у поверхности анода, 2 — резкое увеличение напряжения — образование пленки окисного характера, 3 — постепенное уменьшение напряжения за счет превалирования диффузионных процессов над поступлением ионов металла в раствор, 4 — быстрый спад напряжения вследствие растворения окисной пленки.



a

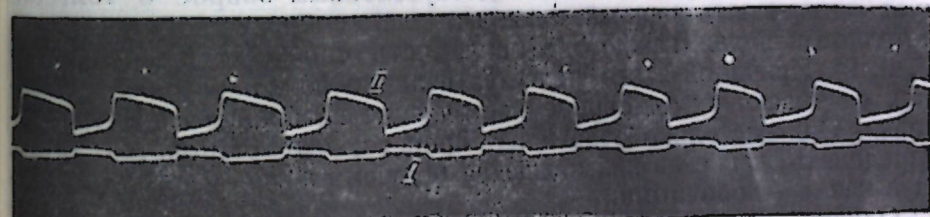
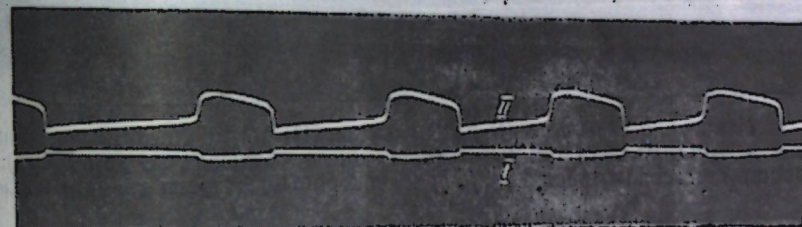


Рис. 11. Изменение силы тока (I) и напряжения (II) при анодной поляризации меди в H_3PO_4 уд. веса 1,53 (поверхность анода обращена ко дну ванны):
а — скорость движения пленки 1 мм/сек;

б — начало осцилляторного процесса } скорость движения пленки 10 мм/сек.
в — конец осцилляторного процесса }

Характер осцилляторного процесса сильно зависит от концентрации кислоты. В фосфорной кислоте удельного веса 1,21 при расположении анода полируемой поверхностью ко дну ванны, при плотности тока $12,5 \text{ а/дм}^2$ осцилляторный процесс может наблюдаться в течение 10—15 мин. (рис. 12, а, б). В отличие от предыдущего случая, медленный подъем и медленный спад напряжения происходит в довольно продолжительные промежутки времени (6—8 сек.). Каждая стадия медленного подъема напряжения, перед резким скач-

ком напряжений имеет свой осцилляторный процесс с частыми (порядка 0,2 сек.) периодами колебаний, что, по-видимому, связано с локальным образованием пленок окисного типа (рис. 12, б). Приведенные данные осциллографического исследования показывают, что концентрационные изменения около анода в процессе полировки играют существенную роль. Возникновение осцилляторного процесса связано с концентрационными изменениями в околоанодном слое электролита и с образованием окисных пленок.

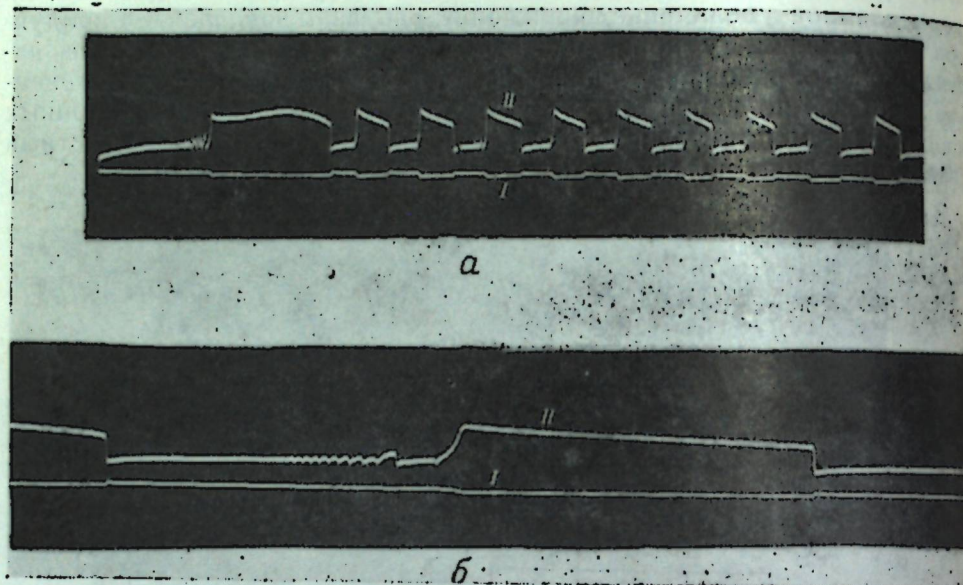


Рис. 12. Изменение силы тока (I) и напряжения (II) при анодной поляризации меди в H_3PO_4 уд. веса 1,21 (поверхность анода обращена ко дну ванны); а — скорость движения пленки 1 мм/сек; б — скорость движения пленки 10 мм/сек.

В настоящее время является дискуссионным вопрос о том, следует ли признать единый механизм электрополировки для разных металлов или для каждого металла есть свой механизм процесса [7, 8, 9]. Причиной этого является наличие большого числа факторов, оказывающих одновременное влияние на процесс электрополировки. Они настолько осложняют процесс, что становится трудно определить, какие из них являются ведущими в механизме процесса и какие — побочными.

Однако, несмотря на это, очевидно, следует признать наличие единого механизма процесса электрополировки для разных металлов.

В пользу этого взгляда говорит, например, тот факт, что медь и цинк можно успешно отполировать в фосфорной кислоте, несмотря на большую разницу в их физико-химических свойствах и различную кристаллическую структуру [9]. На рис. 13 представлены поляризационные кривые для электролита с различной концентрацией фосфорной кислоты и цинка.

В разведенной кислоте (уд. вес 1,1) в интервале плотностей тока от 1 до 19 а/дм^2 на поверхности анода выделяется газообразный водород, при этом поверхность анода травится. При плотности тока 19 а/дм^2 происходит резкий скачок потенциала, поверхность анода становится блестящей. В момент, предшествующий скачку потенциала, иногда имеет место осцилляторный процесс. После скачка потенциала на аноде начинает выделяться кислород, а затем анод

постепенно покрывается твердыми фосфатами цинка. Выделение фосфатов прекращается при плотности тока $70\text{--}100 \text{ а/дм}^2$. Увеличение концентрации фосфорной кислоты приводит к сдвигу скачка потенциала, соответствующего меньшим плотностям тока. Накопление цинка в электролите также сдвигает скачок потенциала в сторону более низкой плотности тока. Высокая агрессивность свежеприготовленного электролита значительно снижается с увеличением концентрации цинка в электролите, одновременно улучшается качество электрополировки и расширяется диапазон оптимальных плотностей тока.

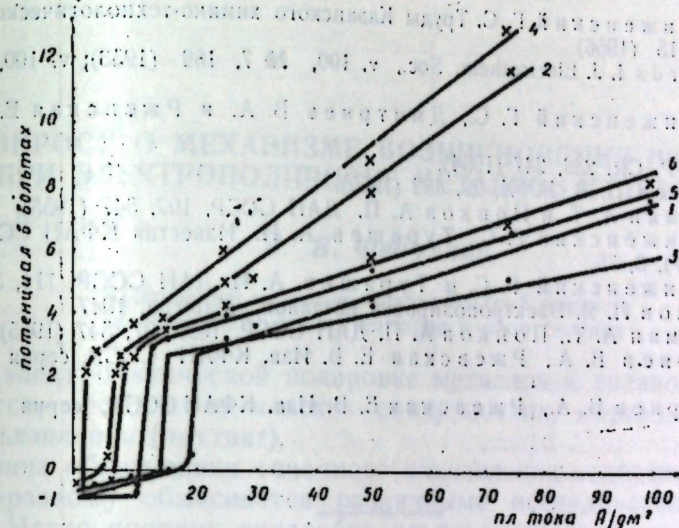
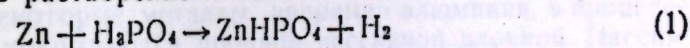
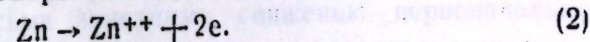


Рис. 13. Кривые анодной поляризации цинка в H_3PO_4 : 1 — H_3PO_4 уд. веса 1,1; 2 — H_3PO_4 уд. веса 1,1 + 50 г/л цинка; 3 — H_3PO_4 уд. веса 1,3; 4 — H_3PO_4 уд. веса 1,3 + 150 г/л цинка; 5 — H_3PO_4 уд. веса 1,4; 6 — H_3PO_4 уд. веса 1,4 + 30 г/л цинка.

Поляризационные кривые для цинка в фосфорной кислоте имеют большое сходство с соответствующими кривыми для меди [10]. Разница в характере процессов имеет место только при низкой плотности тока благодаря высокой химической активности цинка в данном электролите. В фосфорной кислоте уд. веса 1,1 при плотности тока 1 а/дм^2 на цинковом аноде одновременно происходит два процесса — химическое растворение металла с выделением водорода:

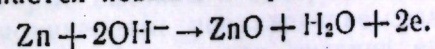


и электрохимическое растворение:



С увеличением плотности тока начинает превалировать реакция (2). При плотности тока 19 а/дм^2 выделение водорода прекращается и одновременно с этим происходит быстрый (скачкообразный) рост напряжения.

На аноде начинается новый электрохимический процесс:



На этой стадии процесса возможна электрополировка без газовыделения, однако высокая агрессивность электролита затрудняет осуществление такого процесса.

Наиболее удовлетворительные результаты были получены при

работе с фосфорной кислотой уд. веса 1,4 и 1,5. Здесь выделения твердых фосфатов не наблюдается, и процесс электрополировки цинка при высокой плотности тока ничем не отличается от процесса электрополировки меди. Так же, как и в случае меди, локальные концентрационные изменения в околоанодном слое электролита и образование пленок окисного типа обеспечивают наиболее полное подавление микроэлектрохимического травления металла.

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют считать, что механизм полировки меди и цинка одинаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воздвиженский Г. С. Труды Казанского химико-технологического института, вып. 21, 15 (1956).
2. Edwards I. J. *Electrochem. Soc.*, v. 100, № 7, 189 (1953); v. 100, № 8, 223 (1953).
3. Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А. и Ржевская Е. В. *ЖФХ*, 29, 280 (1955).
4. Bussy P. *CR*, 238, 247 (1954).
ШигOLEV П. В. *ЖФХ*, 29, 482 (1955).
5. Ваграмян А. Т. и Попков А. П. *ДАН СССР*, 102, 547 (1955);
Воздвиженский Г. С., Турашев А. И. *Известия КФАН СССР*, серия хим. наук (1957), 3, 75.
6. Воздвиженский Г. С. и Турашев А. И. *ДАН СССР*, 114, 358 (1957).
7. Попков Л. Я. *Электрополировка металлов*, Машгиз, 1947.
8. Ваграмян А. Т., Попков А. П. *ДАН СССР*, 102, 297, 547 (1955).
9. Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. *Изв. КФАН СССР*, серия хим. наук (1957), 3, 111.
10. Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. *Изв. КФАН СССР*, серия хим. наук (1957), 3, 105.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПИТТИНГА ПРИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В. В. Федуркин

Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинского инструментария и оборудования

При электролитической полировке металлов и сплавов часто наблюдается, особенно на плоских поверхностях, образование точечного изъязвления (питтинг).

Причина образования точечного изъязвления недостаточно изучена и по-разному объясняется различными исследователями и практиками. Часто причину точечного изъязвления связывают со структурой металла или наличием на его поверхности различных включений, раковин, газовых пузырей и т. п.

Однако, более детальное изучение процесса электролитической полировки показывает, что образование точечного изъязвления наблюдается также и в тех случаях, когда полируемый металл однороден по структуре и свободен от различных включений и поверхностных загрязнений.

В этих случаях причину образования точечного изъязвления поверхности следует искать не в полируемом образце, а в явлениях, связанных с особенностями процесса электрохимического растворения металлов.

Наблюдение за течением процесса электролитической полировки показывает, что некоторые металлы, например алюминий, в процессе электрополировки покрываются прочной пассивной пленкой. Пассивные пленки растут во времени (по мере прохождения тока) и практически приводят к весьма заметному снижению первоначально установленной плотности тока.

На образование оксидных пленок на металле в процессе его электрополирования указывает ряд исследователей. Одновременно с этим установлено, что образование питтинга в процессе электрополировки, главным образом, наблюдается именно на тех металлах и сплавах, которые склонны к быстрой пассивации поверхности (хромистые и хромоникелевые нержавеющие стали, алюминий и его сплавы). Можно предположить, что питтинг является следствием образования на полируемой поверхности плотной и трудно растворимой в электролите пассивной пленки. Очевидно, образование пассивной пленки приводит к нарушению равномерности растворения металла. В тех местах, где сплошность пленки нарушается (механи-

ческий разрыв, электрический пробой и т. п.) начинается интенсивное растворение металла, в результате чего получается питтинг. Следовательно, для того, чтобы избежать питтинга, необходимо или вести процесс электрополировки в таких электролитах, в которых на поверхности металла не образуются плотные пассивные пленки, или в процессе электролитической полировки производить периодическое удаление образующихся пассивных пленок.

Для подтверждения предположения о влиянии пассивных пленок на питтингообразование нами были проведены исследования по электрополировке различных металлов и сплавов в фосфорнохромовом электролите с периодическим удалением образующихся пассивных пленок.

Образующиеся в процессе электрополировки пассивные пленки удалялись быстрым переключением полюсов электролитической ячейки. При этом на полируемом образце в момент приобретения им отрицательного потенциала происходило восстановление (или срыв током водорода) пассивной пленки.

При последующем переключении образца на анод процесс электрополировки вновь возобновлялся. Период времени, на который полируемый образец подключался на анод, определялся по показанию амперметра. Переключение полируемого образца с анода на катод производилось в тот момент, когда падение стрелки амперметра почти прекращалось. Время, при котором полируемый образец оставался подключенным на катод, определялось практически. Оптимальным временем подключения образца на катод (при заданной плотности тока) считалось время, при котором пассивация полируемого образца полностью снималась. Последнее определялось по максимальному возрастанию силы тока в момент переключения образца с катода на анод.

Исследования показали, что проведение электрополировки металлов с периодическим изменением направления тока предупреждает образование питтинга на поверхности полируемого металла. Причем для ряда металлов и сплавов существует свой оптимум в периодах изменения направления тока.

В таблице приведены составы электролитов и режимы электролитической полировки некоторых металлов и сплавов, позволяющие получить хорошо полированную поверхность без следов питтинга.

Состав электролитов и режимы электролитической полировки некоторых металлов и сплавов

Сплав или металл	Состав и температура электролита	Режим полировки				Примечание
		D , а/дм ²	τ_a , сек.	τ_k , сек.	Прод., в мин.	
Алюминий	H_3PO_4 — 65% вес. CrO_3 — 10% вес. Уд. вес — 1,72 $t^\circ = 70^\circ$	10 и выше	10	2	5—10	Лучшие результаты получаются на чистом алюминии марки А00
	H_3PO_4 — 70% вес. H_2SO_4 — 10% вес. Уд. вес — 1,65 $t^\circ = 70^\circ$	10 и выше	10	2	5—10	После полировки требуется быстрая промывка, т. к. электролит химически воздействует на металл

Продолжение

Сплав или металл	Состав и температура электролита	Режим полировки				Примечание
		D , а/дм ²	τ_a , сек.	τ_k , сек.	Прод., в мин.	
Хромоникелевые нержавеющие стали типа 1X18H9	H_3PO_4 — 70% вес. H_2SO_4 — 10% вес. Уд. вес 1,65 $t^\circ = 70^\circ$	10 и выше	10	1	3—5	
Хромистые нержавеющие стали типа 3X13	H_3PO_4 — 65% вес. CrO_3 — 10% вес. Уд. вес — 1,72 $t^\circ = 70^\circ$	15	10	2	3—5	
	H_3PO_4 — 70% вес. H_2SO_4 — 10% вес. Уд. вес — 1,65 $t^\circ = 70^\circ$	20	10	2	3—5	В сернофосфорном электролите полировка протекает без образования глубокого блеска

Выводы

Показана взаимосвязь между питтингообразованием и пассивацией поверхности металла в процессе его электролитического полирования.

БИПОЛЯРНЫЙ НЕПРЕРЫВНЫЙ МЕТОД ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ СТАЛЬНЫХ ЛЕНТ И ПРОВОЛОКИ

С. З. Кац

Всесоюзный Научно-исследовательский институт
текстильного и легкого машиностроения

Требования, предъявляемые к стальным лентам, особенно к тонким лентам, в части чистоты поверхности, коррозионной устойчивости, стабильности размеров и механических свойств, не обеспечиваются механическими способами полировки.

Тонкая лента, полученная методом проката, в результате механической полировки приобретает блеск, но появляющиеся на ее поверхности риски снижают чистоту поверхности и коррозионную устойчивость. Кроме того, механическая полировка может привести к искривлению ленты, что недопустимо для данного вида продукции.

Перед нами была поставлена задача — разработать способ непрерывной размерной электрополировки тончайших лент в предположении, что этот способ позволит получить ленту с высокими эксплуатационными качествами в соответствии с ТУ на ее изготовление. Сложность задачи заключалась в том, что нужно было полировать ленты толщиной 30—90 мк, термически обработанные, с определенными механическими свойствами, с допуском, не превышающим ± 2 микрона, причем на электрополированной поверхности не должно быть каких-либо дефектов, видимых при многократном увеличении.

Предварительные исследования показали, что контактный способ подвода тока при непрерывной полировке тончайших изделий оказался совершенно непригодным. Необходимо было разработать иной способ ведения процесса без применения металлических контактов.

Поиски таких способов привели нас к использованию принципа биполярного подвода тока. Сущность способа состоит в том, что поляризующий ток непосредственно не подается на ленту, а подводится при помощи вспомогательных электродов в две изолированные друг от друга электролитические ячейки. К первому электроду с обезжиривающим раствором подводится положительный полюс источника постоянного тока; ко второму, заполненному электролитом для полировки — отрицательный. Лента проходит между электродами в обоих электролизерах, нигде не касаясь металла. При прохождении между электродами первого электролизера

лента поляризуется катодно и в нашем случае обезжиривается. Во втором же электролизере лента поляризуется анодно — полируется. Происходящее в катодном пространстве наводороживание ленты полностью ликвидируется при последующем прохождении ее через анодную ячейку. Механические свойства ленты оставались, таким образом, неизменными.

Совершенно очевидно, что снятие наводороживания определяет соотношение длин катодной и анодной ячеек. Опыты показали, что

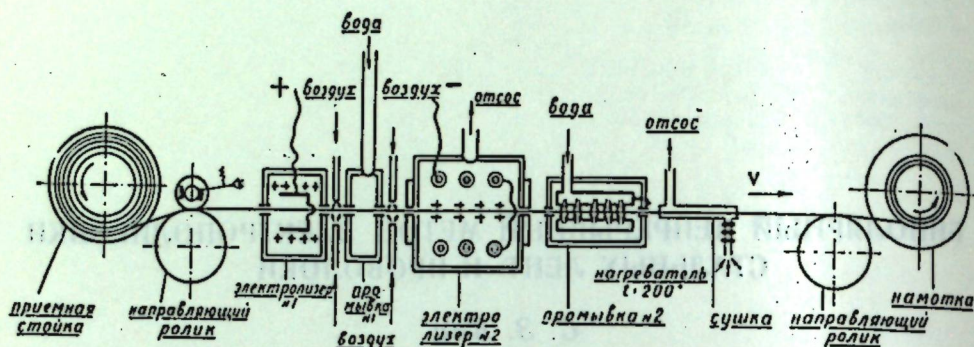


Рис. 1. Схема установки для непрерывной размерной электролитической полировки тончайшей металлической ленты биполярным способом.

уже при соотношении длин катодного пространства к анодному, равному 1:3, механические свойства ленты (твердость, предел прочности) полностью восстанавливаются. Это соотношение и было принято при проектировании установки.

На принципе биполярной полировки спроектирована и построена опытно-заводская установка для непрерывной размерной электрополировки тончайших лент и проволок, схема которой изображена на рис. 1. Агрегат состоит из размоточного диска, электролизера № 1, промывного устройства № 1, электролизера № 2, промывного устройства № 2, сушильного и намоточного устройства.

Технологический процесс полировки ленты и проволоки по „БПП“ (биполярная полировка) состоит из следующих операций: размотки, обезжиривания, промывки, электрополировки, промывки, сушки, намотки.

Обезжиривание (катодное) производится в электролизере № 1 в растворе, содержащем:

едкого натра	10 г/л
сода	25
тринатрийфосфата	25

Обезжиренная лента интенсивно промывается в промывном устройстве № 1 струями воды, направленными перпендикулярно к плоскости ленты, и через фильтры (разъемные пробки) в стенках электролизера поступает в электролизер № 2 с фосфорнохромовым электролитом состава:

ортофосфорная кислота	1 литр
хромовый ангидрид	250 — 300 г
уд. в. электролита	1,7

Электрополированная в электролизере № 2 лента, несущая вязкую пленку электролита, интенсивно промывается в промывочном устройстве № 2 и сушится в сушильной трубе просасываемым через нее горячим воздухом.

Лента или проволока проходит от размоточного до намоточного диска через все ванны установки в положении „на ребро“ через разъемные фильтры в стенках ванны, не касаясь где-либо металлической поверхности. Для предотвращения вытекания электролита через щели фильтр в электролизерах поддерживается небольшое разрежение. Охлаждение ленты в местах входа и выхода из электролизеров производится сжатым воздухом. Электрооборудование установки обеспечивало:

- 1) питание электролизера постоянным током;
- 2) движение ленты с постоянной линейной скоростью с точностью $\pm 5\%$;
- 3) контроль протекающего процесса по току, по температуре, по скорости.

Все необходимые переключения производились автоматически при помощи станции управления и рабочего оперативного пульта.

На установке по биполярному способу, названной ЭПЛ БПП, полировались ленты из стали У9А, У10А, Х05 толщиной 30—50 микрон и бердная плющенко марки стали 08КП размером 0,27×2,5.

Режим электрополировки менялся в зависимости от марки полируемой стали. Лента из стали марки У10А полировалась при температуре 70° С, анодной плотности тока 50—60 а/дм². Длительность процесса 20—30 сек.

Лента из стали марки Х05 полировалась при температуре 90—100° С, анодной плотности тока 60—80 а/дм². Длительность процесса 18—20 сек.

Бердная плющенко из стали марки 08КП полировалась при температуре 70—80°, анодной плотности тока 80—100 а/дм². Длительность процесса 20 сек.

Испытание установки дало положительные результаты. Чистота электрополированной поверхности тонких лент отвечала техническим требованиям. Механические свойства (твердость и предел прочности) оставались неизменными. Допуск по размерам на протяжении всего мотка выдерживался. В процессе полировки снимались мельчайшие заусенцы, световые полосы, следы пригара масла и сполывалась поверхностная коррозия. Электрополированная тонкая лента имела зеркальную поверхность и скругленные кромки.

Особо следует отметить коррозионную устойчивость электрополированных лент. Электрополированные в 1951 г. в фосфорнохромовом электролите тончайшие ленты из стали У12А и Х05, хранящиеся без смазки в лаборатории металлопокрытий (в помещении гальванического цеха), не имеют следов коррозии и до настоящего времени; сравниваемые же образцы лент, механически полированные и неполированные, при хранении в тех же условиях полностью прокорродировали, а некоторые частично разрушились.

Недостатком установок подобного типа является относительно низкая производительность, снижающая их технико-экономические показатели по сравнению с машинами механической полировки, хотя качество поверхности механически полированных лент намного ниже.

Проектная мощность нашей первой установки 1—2 м/мин, что является для промышленности недостаточным. Необходимо было искать пути повышения производительности биполярного процесса.

В этом отношении имеются следующие принципиальные возможности.

1. Устройство многоручейных установок.
2. Увеличение скорости процесса полировки в одноручной установке за счет интенсификации процесса. В случае полировки тер-

мически обработанных лент повышение плотности тока ограничивается допустимой плотностью тока, при которой механические свойства остаются еще неизменными. Кроме того, наличие воздушных пространств между первым электролизером, промывкой и вторым электролизером также ограничивает применение высокой анодной плотности тока во избежание перегрева ленты.

3. Увеличение длины полируемого участка. В этом случае длина полируемого участка ограничивается, в конечном счете, нижним пределом плотности тока, при которой происходит полировка, вследствие падения напряжения по длине ленты.

Опыты показали, что за счет повышения плотности тока производительность процесса на установке ЭПЛ при длине анодного участка 330 мм может быть повышена до 4–5 м/мин.

Многоячейковый способ полировки

Нам представляется, что наиболее эффективным способом повышения производительности является многоячейковая установка, представляющая собой дальнейшее развитие биполярного метода электрополировки.



Рис. 2. Схема подвода тока к агрегату для скоростной электрополировки лент и проволоки по многоячейковому биполярному способу.

На рис. 2 представлена принципиальная схема ведения процесса по многоячейковому биполярному способу.

Полировка производится в электролизере, изготовленном из диэлектрического материала, разделенном на ряд ячеек поперечными перегородками из диэлектрического материала с отверстиями для прохождения ленты или проволоки.

Подвод тока биполярный. К 1, 3, 5 и т. д. ячейкам подводится положительный полюс источника постоянного тока; ко 2-й, 4-й, 6-й и т. д. — отрицательный полюс. Можно и наоборот: в 1, 3, 5 ячейках поляризовать ленту или проволоку анодно. Последняя же ячейка должна быть и в первом и во втором случае анодной. Лента или проволока, проходя по электролизеру (наполненном одним и тем же электролитом) между электродами, в ячейках, где подводится положительный полюс, поляризуется катодно, а где отрицательный — анодно, т. е. полируется.

Преимущество многоячейковой системы состоит в том, что необходимая длина анодного пространства, вытекающая из заданной производительности, может быть разбита на ряд индивидуальных участков, причем длина каждого участка выбирается исходя из оптимальных условий полировки. Кроме того, расположение анодной ячейки между двумя катодными само по себе позволяет увеличить длину полируемого участка, так как в этом случае процесс ведется без существенного падения напряжения на отдельных участках и,

очевидно, условия полировки по длине полируемого участка в этом случае будут почти одинаковы. Сказанное подтверждается характером съема металла по полируемому отрезку при одностороннем и двухстороннем подводе тока (рис. 3).

В первом случае максимальный съем металла наблюдается в начале отрезка и минимальный — в конце.

Во втором случае съем металла по длине полируемого отрезка характеризуется прямой с максимальным съемом, характерным для

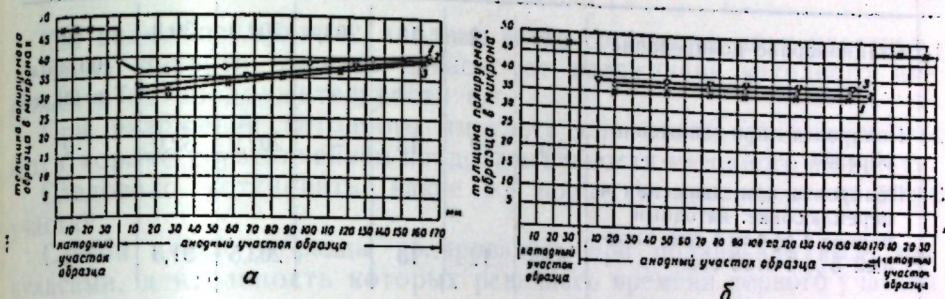


Рис. 3. Изменение съема металла по длине полируемого образца.

а — при одностороннем подводе тока и режиме электрополировки:

$$1 - t = 75^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 2 \text{ мин.},$$

$$2 - t = 65^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 3 \text{ мин.},$$

$$3 - t = 75^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 3 \text{ мин.},$$

б — при двухстороннем подводе тока и режиме электрополировки:

$$1 - t = 75^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 2 \text{ мин.},$$

$$2 - t = 70^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 2 \text{ мин.},$$

$$3 - t = 65^\circ \text{C}, \quad D_a = 105 \text{ а/дм}^2, \quad \tau = 2 \text{ мин.},$$

начального участка при одностороннем подводе тока (полировка производилась без перемешивания и без движения по одному и тому же режиму).

Таким образом, ячейковое устройство электролизера должно позволить вести процесс с большими скоростями.

Наводороживание полируемого изделия устраняется правильным соотношением длины катодных ячеек, в которых происходит наводороживание, к длине анодных ячеек, в которых происходит электрополировка и одновременное уничтожение водородной хрупкости.

Установление оптимальных анодных и катодных пространств и их соотношение достигается передвижными перегородками. Поэтому в одном и том же электролизере возможно полировать ленту и проволоку, различные по размерам и материалам, т. е. многоячейковая установка обещает быть универсальной.

Этот способ дает возможность применять для полирования высокие плотности тока без опасения прожога полируемого изделия, так как воздушные промежутки в этой установке отсутствуют.

Принцип многоячейковой схемы был проверен в лабораторных условиях. Опыты полировки в различных электролитах показали, что многократное изменение полярности не влечет за собой ни ухудшения качества полировки, ни изменения механических свойств по сравнению с однократным изменением полярности при одной и той же продолжительности полировки.

Это следует из приводимых ниже данных полировки ленты стали IX18H9 в фосфорнохромовом электролите.

№ п/п.	Условия полировки	Съем металла в микр.	Чистота поверхности по ГОСТ 2789-58		Предел прочности в кг/мм		Выход по току	Режим полировки в фосфорнохромовом электролите
			до полирования	после полирования	до полирования	после полирования		
1	Стационарное полирование	2,2	12	13	203,4	202,9	30,8	80° 100 а/д.м² T = 20 сек.
2	Полировка при движении образца	2,9	12	13	—	202,9	32,0	.
3	Полировка при движении и переполюсовке: катодный период 1 × 4 = 4 сек., анодный 5 × 4 = 20 сек.	2,85	12	13	—	203,5	31,3	.

Примечание. Во всех случаях продолжительность полировки равнялась 20 секундам.

Такой же характер данных был получен при полировке образцов в сернофосфорнохромовом электролите и в электролите сернофосфорном с глицерином.

Для представления о процессах, происходящих на электроде при полировке по многоячейковому биполярному способу, т. е. при чередовании полярности, в лаборатории электроосаждения металлов Института физической химии АН СССР были сняты осциллографически кривые изменения поляризации анода во времени с наложением катодного импульса и без наложения (рис. 4), а также изменения поляризации анода с наложением катодного импульса различной продолжительности (рис. 5).

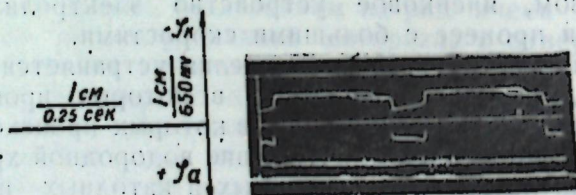


Рис. 4. Изменение поляризации анода с наложением и без наложения катодного импульса.

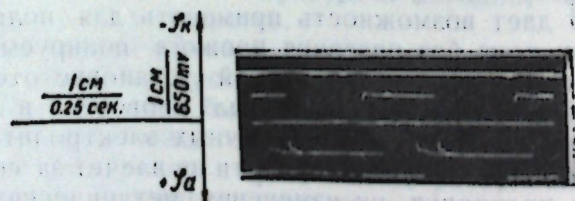


Рис. 5. Изменение поляризации анода в зависимости от продолжительности катодного импульса.

Условия снятия поляризационных кривых
Образец — стальная лента IX18H9.

Электролит:
Ортофосфорная кислота 1 литр
Хромовый ангидрид 250 г
Уд. в. электролита 1,7

Режим:
Т-ра электролита 80°С
Плотность тока 100 а/д.м²

Как видно из кривых, анодная ветвь состоит из двух участков. Длина первого участка зависит от наложения катодного импульса и от продолжительности его.

При наложении катодного импульса длина этого участка становится короче с увеличением продолжительности катодного импульса. Следовало установить, какие же процессы протекают на этом участке.

С этой целью образцы полировались при подаче анодными импульсами, длительность которых равнялась времени первого участка анодной ветви поляризационной кривой. Суммарное время анодного периода — 20 секунд (20 секунд — время, достаточное для получения полированного образца нужного качества).

При длительности анодного импульса в условиях опыта до 0,6 сек. имеет место травление, и только после этого отрезка времени начинается процесс полировки. Это подтверждается как кривой съема металла в зависимости от длительности анодного импульса (рис. 6, кривая 1), так и структурой поверхности образцов.

На характер процесса влияет также наложение катодного импульса. Кривые съема в этом случае несколько смещаются в область более высоких съемов, а период травления несколько уменьшается (рис. 6, кривая 2).

Очевидно, водород в катодный период восстанавливает окисные пленки, очищая металл от них и тем самым способствует последующему более интенсивному растворению.

Можно предположить, что уменьшение длины первой площадки поляризационной кривой при наложении катодного импульса связано с окислением водорода в первый момент вхождения ленты в анодную ячейку.

Таким образом, I-я площадка соответствует процессу травления, II-я — процессу электрополировки. Отсюда вытекает также важный практический вывод, что длина анодных ячеек при установленной скорости должна быть таковой, чтобы время пребывания ленты в анодном пространстве превосходило время пребывания в катодном.

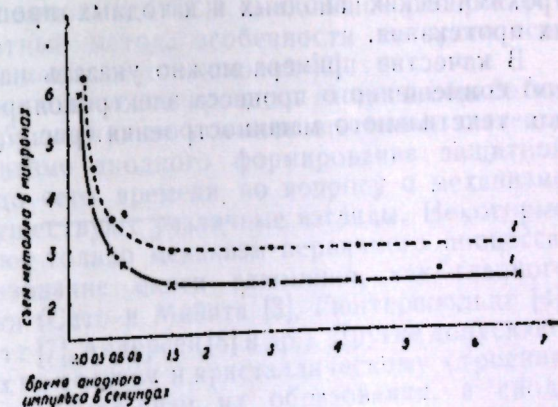


Рис. 6. Зависимость съема металла от продолжительности анодного импульса.
1 — чередование анодного импульса с перерывом тока, 2 — чередование катодного и анодного импульсов.

дило в пужной мере время травления. Оптимальная же длина анодного участка зависит также и от длительности катодного периода.

На основании результатов предварительных опытов была спроектирована и изготовлена многочейковая опытная лабораторная установка, особенностью которой являются передвижные перегородки, позволяющие устанавливать необходимые длины анодного и катодного пространств и соотношение их при полировке лент и проволок различных размеров и различных материалов. Установка

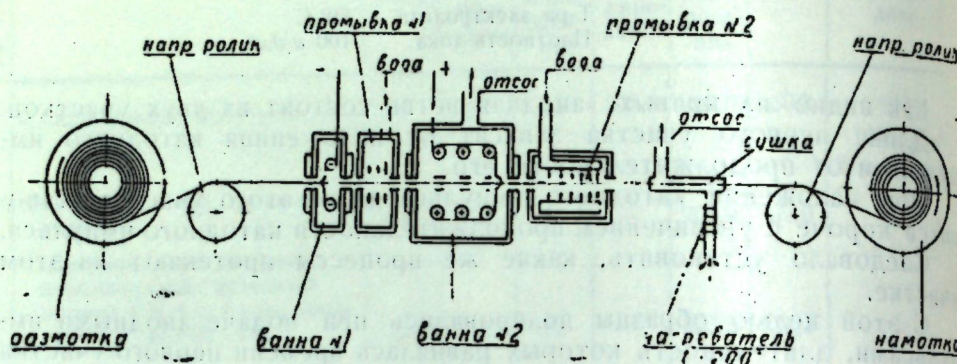


Рис. 7. Схема непрерывного процесса металлических покрытий лент и проволок при одновременном осуществлении анодных процессов без применения металлических контактов.

в настоящее время находится в стадии испытания. Предварительные опыты дали положительные результаты.

Следует отметить, что изложенный способ биполярного подвода тока может быть использован не только для целей электрополировки, но и для проведения целого ряда других непрерывных электрохимических анодных и катодных процессов при одновременном их протекании.

В качестве примера можно указать на разработанный нами способ совмещенного процесса электрополировки и хромирования лент для текстильного машиностроения (рис. 7).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ПАССИВИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ТЕОРИЯ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ

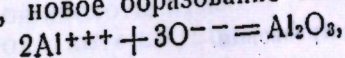
А. Ф. Богоявленский

Кафедра общей химии Казанского авиационного института

Как известно [1], процесс анодного пассивирования алюминия и его сплавов прочно вошел в число технологических операций машиностроительной техники. Свыше 5% всего добываемого алюминия подвергается анодному пассивированию с целью защиты металла от коррозии. Для этой цели в разных странах используются различные методы анодного пассивирования. В СССР наибольшее распространение получил сернокислотный метод, особенности которого все-сторонне изучены Г. В. Акимовым и его школой [2].

Казалось бы, что огромное значение процесса анодной обработки алюминия и его сплавов привлечет не меньшее внимание исследователей к вопросу о механизме анодного формирования защитной окисной пленки. Однако до сего времени по вопросу о механизме этого процесса в науке существуют различные взгляды. Некоторые исследователи рассматривают только механизм первичного процесса, то есть собственно образование окиси алюминия, как главного составного вещества пленки (Сето и Мийята [3], Гюнтершюльце [4], Добиаш [5], Руммель [6], Мотт [7], Андерсен [8] и др.). Другие допускают образование более сложных по составу и кристаллическому строению пленок, не вскрывая, однако, механизм их образования, а сводя задачу либо к раскрытию процесса образования окиси или гидроокиси той или иной формы (Данков [9], Самарцев [10], Эдвардс [11], Деккер и Ван Геель [12], Триль и Тертион [13] и др.), либо представляя их в виде гелей [22]. Несколько более полно представления о механизме процесса формирования анодной пленки развиты Г. В. Акимовым и Н. Д. Томашовым с сотрудниками [14]. Объясняя образование тонкого слоя окиси Al_2O_3 непосредственно на металле прямым окислением алюминия, дальнейший рост пленки авторы объясняют диффузией ионов кислорода сквозь пленку и их встречей с ионами алюминия.

Вследствие этого, новое образование оксида, идущее по схеме:



происходит уже под ранее возникшей пленкой окиси. Воздействие электролита на пленку приводит к ее растравливанию и образованию в ней гидратированных стенок пор.

Однако и эти представления не могут объяснить ряд особенностей самой пленки. Во-первых, они не считаются с ее коллоидной природой, которая, как известно, была установлена еще В. А. Кистяковским [15]. Во-вторых, они не вскрывают коллоидную сторону механизма возникновения пленки. В-третьих, они не учитывают неоднородность поверхности металла и не отражают ее роли в механизме образования пленки. И, наконец, эти представления не считаются со сложностью состава пленки, которая была установлена как последними работами некоторых из авторов теории [16], так и рядом других исследователей [17]. А в этих работах показано, что ионы электролита в значительных количествах (до 15–20% по весу пленки, сформированной, например, сернокислотным методом) входят в анодную пленку.

Ранее перечисленные взгляды также не дают картины образования анодной пленки как коллоидного вещества.

Основной задачей нашего исследования явилось изучение состава анодной пленки, то есть определение количества находящихся в ней ионов электролита в зависимости от условий формирования пленки.

Экспериментальное разрешение вопроса о составе анодной пленки и раскрытие механизма ее формирования имеет известные трудности. Они заключаются в том, что защитная пленка имеет малую толщину и, следовательно, содержит незначительные количества (в абсолютном выражении) ионов электролита. Поэтому химический анализ ее затруднен. И не случайно, что многочисленные химические анализы анодной пленки ставили своей задачей определение ее состава по количеству содержащейся в ней окиси алюминия и воды [20]. Содержание же ионов того электролита, в котором она формировалась, почти не изучалось [17].

Основываясь на том, что метод меченых атомов не только характеризуется своей высокой чувствительностью, но и позволяет исследовать объект без какого-либо нарушения его структуры, мы применили этот метод для решения поставленной задачи. Особенно заманчивым было его применить к анодной пленке потому, что являясь коллоидным образованием, она должна быть весьма чувствительной к воздействию различных факторов (температура, время, обработка реагентами и проч.).

Методика работы и полученные результаты

Анодная пленка Al_2O_3 формировалась на сплаве АД-1М в условиях обычного сернокислотного режима. В отдельных опытах изменялось время формирования, концентрация и температура ванны, плотность тока. Образцы изготавливались штампованием в виде дисков, снабженных шейкой для контакта (диаметр диска 23 мм; толщина 0,5 мм). Предварительная подготовка поверхности образцов осуществлялась в общепринятых условиях [1] обезжириванием тринатрийфосфатной смесью, промывка холодной, а затем горячей водой.

Процесс пассивирования осуществлялся в растворах серной кислоты, содержащих радиоактивный изотоп S^{35} . Последний вводился в электролит ванны в виде 0,7 н. раствора H_2SO_4 . Анодная пленка формировалась на обеих сторонах образца.

Анодно-пассивированные образцы промывались в течение одного часа кипящей водой до постоянства счета импульсов.

После промывки образцы подсушивались фильтровальной бумагой и содержание в них серы определялось счетной установкой Б-2 при торцовом счетчике. Расчет количества содержащихся в пленке ионов серной кислоты производился по активности «свидетеля». В качестве последнего использовался исходный раствор электролита ванны, 1 мл которого нейтрализовался по метилоранжу раствором едкого натра и выпаривался досуха.

Определение степени поглощения β -излучения материалом пластины показало, что оно полностью поглощается им.

Параллельно с этим определялась толщина и пористость пленок. Толщина пленок определялась весовым методом [10], пористость — по наполнению пленки маслом [18].

На рис. 1 приведены радиоавтографы активированных изотопом S^{35} анодных окисных пленок на изучаемом сплаве.

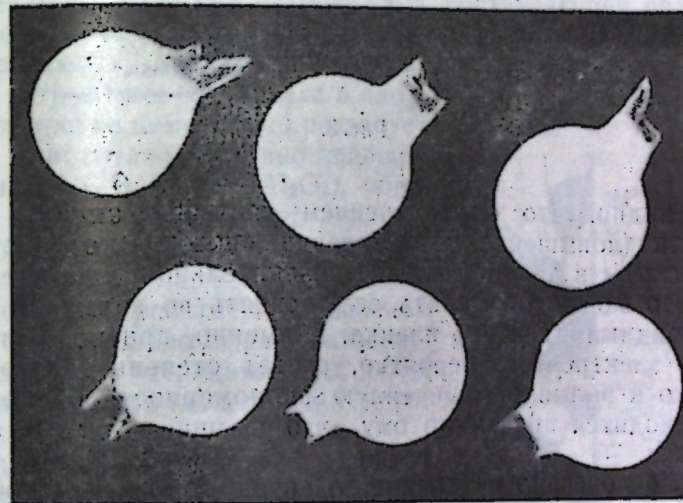


Рис. 1.

Специально поставленными опытами удалось установить, что радиоактивность анодных пленок остается неизменной как при обработке образцов водой, кипящей под давлением до двух атм., так и при воздействии кипящего веретенного масла, от действия различных поверхностно-активных веществ, растворителей (диоксан) и проч. Это являлось указанием на то, что ионы серной кислоты входят во внутреннюю структуру пленок и являются их конституционной составляющей. На подобное же заключение имеется указание в работе Р. Майсона [19].

На рис. 2 показана кинетика накопления ионов серной кислоты в анодной пленке и рост ее толщины в течение процесса формирования. Пористость пленок при этом не обнаруживала существенных изменений и оставалась постоянной в пределах ошибки опыта.

Из рисунка видно, что наибольшее количество ионов серной кислоты отмечается у тонких пленок, которые, по Н. Д. Томашову и А. В. Бялобжескому,

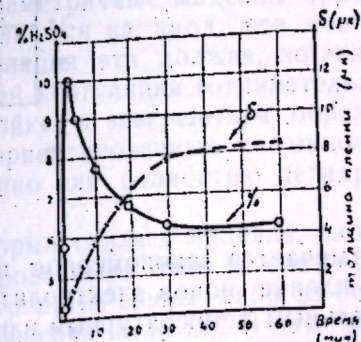


Рис. 2.

¹ Совместно с А. П. Ведерниковым.

являются наиболее плотными. При увеличении времени процесса содержание в пленке ионов кислоты падает, стремясь к некоторому пределу. Это можно связать с растравливающим действием электролита и „вымыванием“ из пленки ионов.

Влияние концентрации электролита приведено на рис. 3.

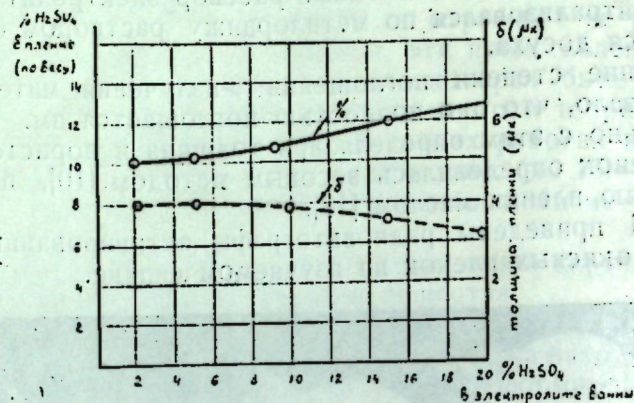


Рис. 3.

Здесь видно, что с увеличением растравливающего действия электролита (повышение концентрации кислоты) количество ионов серной кислоты в анодной пленке сравнительно незначительно возрастает. Это можно объяснить, если принять во внимание мицеллярный, коллоидный характер пленки. А именно, при возрастании концентрации электролита, вероятно, растет степень дисперсности ее мицелл, что и вызывает отмеченную закономерность. К этому заключению приходится прийти потому, что толщина пленки адекватно уменьшается.

На рис. 4 показано изменение содержания ионов серной кислоты в пленке в зависимости от температуры процесса. В этом случае

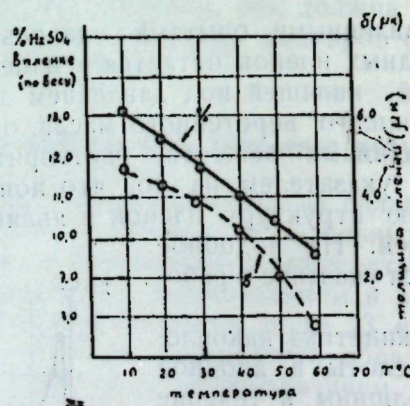


Рис. 4.

отмечается закономерное падение как толщины, так и содержания в пленке ионов электролита. По-видимому, оно обусловлено значительным температурным влиянием на скорость роста мицелл пленки, уменьшением их степени дисперсности и соответственным падением количества потенциалопределяющих ионов в мицеллах пленки.

Изложенные экспериментальные данные позволяют, таким образом, полагать, что ионы электролита окислительной ванны структурно (конституционно) входят в состав анодной окисной пленки на алюминии и в значительной степени определяют механизм процесса ее формирования.

О механизме анодного процесса

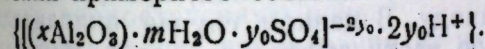
В свете изложенных фактов нам кажется возможным привести здесь следующий коллоидно-электрохимический механизм процесса формирования анодной окисной пленки.

Уже твердо установлено [21], что текстура поверхности металла играет немаловажную роль в электролитических окислительно-восстановительных процессах. Отсюда следует, что с поверхности растворяющегося анода ионы металла выходят топографически неравномерно. На одних участках поверхности они выходят легче, на других — труднее. Более легкий выход ионов может быть обусловлен более отрицательным потенциалом составляющей сплава. Тогда можно себе представить, что с поверхности металла ионы выходят в раствор как бы „пачками“, „струями“.

Такая „струя“ ионов металла в анодном пространстве немедленно реагирует с ионами окислителя (условно запишем в виде $2nAl^{+3} + 3nO^{-2} \rightarrow nAl_2O_3$), образуя при этом ядро будущей мицеллы анодной пленки.

Ядро мицеллы пленки, образуясь в прианодном пространстве, содержащем избыток отрицательно заряженных ионов, приобретает отрицательный заряд гранулы и в достаточной степени гидратируется.

В результате образуется мицелла пленки примерного состава:



Вполне естественно допустить, что мицеллы, возникающие при „пачечном“ выходе ионов Al^{+3} , получают неправильную форму и в зависимости от условий процесса и природы сплава — разную степень дисперсности. Последнюю можно поставить в зависимость и от размера участка поверхности металла, посылающего в раствор „струю“ (пачку) ионов.

В электрическом поле такие анизодиаметричные мицеллы ориентируются и электрофоретически доставляются на анод, где коагулируют за счет разряда гранулы. Коагуляция эта должна, по-видимому, происходить по принципу быстрой коагуляции (отрицательно заряженные золи окиси алюминия нестойки) и завершаться ее мицелл. ванием слоя пленки, состоящего из ориентированных дегидратированных мицелл. Последние в электрическом поле частично или полностью дегидратируются.

Места у поверхности сплава, где сформировалась мицелла, вновь заполняются ионами алюминия (гидратированными либо за счет проникновения среды из прианодного пространства ванны, либо за счет гидратной оболочки ранее дегидратировавшихся мицелл). В эти элементы объема поступают ионы-окислители и процесс возникновения и коагуляции мицелл повторяется.

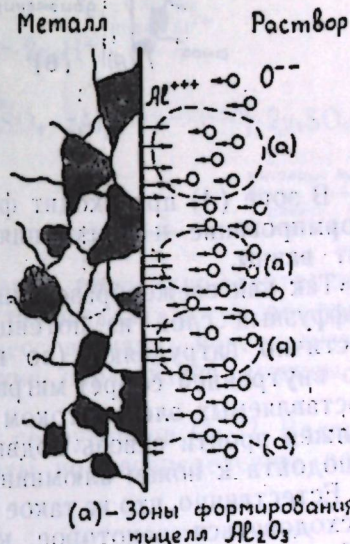


Рис. 5.

Так как процесс формирования и коагуляции мицелл происходит в электрическом поле с практически большой скоростью, то в этой стадии процесса создаются условия для обнаружения роста пленки „под пленкой“, как это и было обнаружено Руммелем [6].

Механизм поступления ионов-окислителей (т. е. отрицательно заряженных ионов) к выходящим „струям“ (пачкам) ионов Al^{3+} иллюстрируется рис. 6.

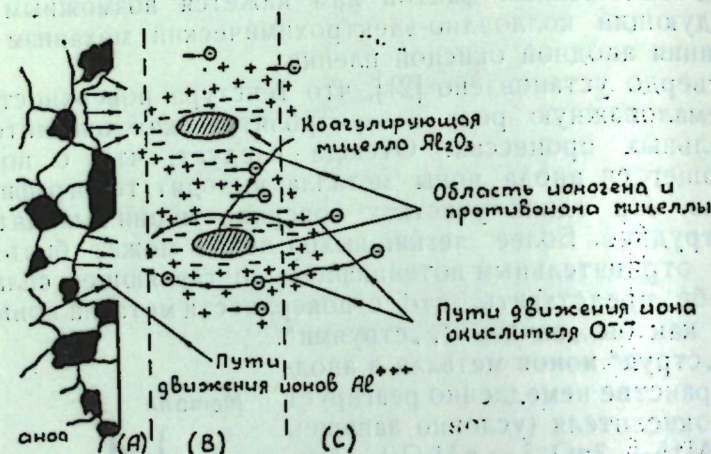


Рис. 6.

В зоне (A) происходит формирование ядер мицелл, в зоне (B) — формирование и коагуляция мицелл, в зоне (C) находится электролит ванны.

Так как свежесформованная мицелла должна иметь, как известно, диффузный слой из потенциалопределяющих ионов, то последние частично затрудняют (во внешней сфере), а частично облегчают (во внутренней сфере) миграцию ионов-окислителей, принудительно доставляемых электротоком к аноду. В данном случае окислитель должен пройти сквозь подвижную часть диффузного слоя мицеллы и подойти к ионам алюминия для образования ядра мицеллы.

Естественно, что на такое продвижение ионов-окислителей должно расходоваться некоторое количество электроэнергии. Но оно и наблюдается при формировании пленки.

Пройдя через энергетический барьер торможения потенциалопределяющих ионов, ионы-окислители встречают „струи“ (пачки)

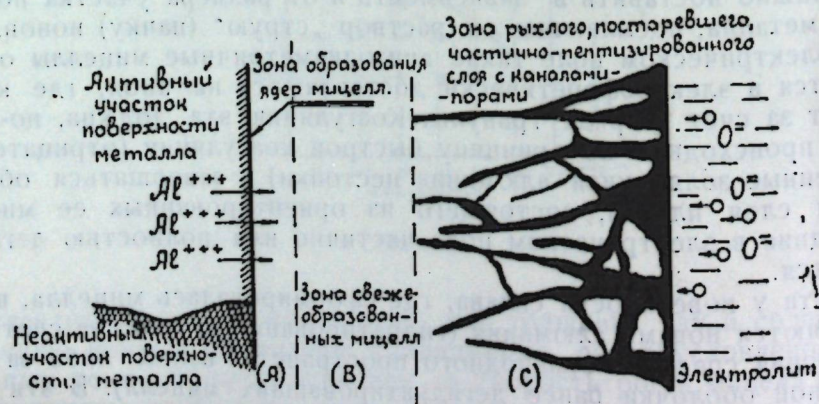


Рис. 7.

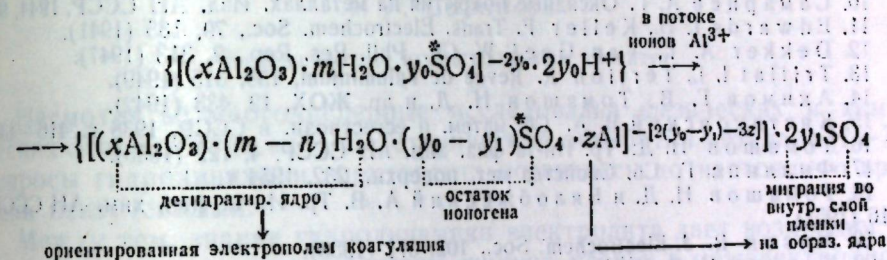
ионов Al^{3+} и образуют с ними ядра мицелл. Последние сорбируют потенциалопределяющие ионы и гидратируются. После этого вновь наступает ориентированная коагуляция, и процесс продолжается.

Внешние слои пленки, составленные из ранее скоагулировавших мицелл, подвергаются пептизирующему воздействию электролита в работах Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова и др.

С учетом изложенного можно принять, что в толстых пленках будет существовать 3 слоя, найденные экспериментально в последнее время Н. Д. Томашовым. Эти слои иллюстрированы рис. 7.

В зоне образования ядер существует очень тонкая и плотная пленка из ядер Al_2O_3 ; в зоне свежесформованных мицелл — плотная, мало гидратированная пленка, состоящая из частиц дегидратированных, но ориентированных и частично потерявших потенциалопределяющие ионы мицелл. В зоне пептизированного слоя пленка рыхлая, с большим количеством пор, стенки которых сильно гидратированы за счет контакта с электролитом.

Изложенное изменение состава пленки при коагуляции ее мицелл в процессе анодного формирования оксида можно представить следующей записью:



Весьма вероятно, что, кроме пленок коллоидно-электрохимического происхождения, на поверхности металла могут возникать пленки и наросты за счет других процессов (напр., кристаллизация пересыщенных растворов). Однако, такие образования должны играть второстепенную роль.

В последнее время одним из наших сотрудников (А. П. Ведерниковым) получены интересные результаты по распределению ионов электролита в различных толщинах анодной пленки. Данные получены тем же методом меченых атомов путем послыного снятия радиоактивной пленки в растворе состава: ортофосфорной кислоты (уд. веса 1,561) — 45 мл/л; хромового ангидрида — 20 г/л при температуре 95° С.

Полученные данные представлены на рис. 8.

Убыль ионов серной кислоты в толще пленки по направлению к металлу подтверждает изложенные выше представления о механизме формирования коллоидной окиси алюминия на аноде.

Практическим выводом из изложенного материала является возможность приготовления радиоактивных аппликаторов на основе анодной окисной пленки на алюминии. Конституционное внедрение анионов электролитной ванны в анодную пленку (до 20 и более процентов от веса ее) позволяет придавать анодной пленке нужную

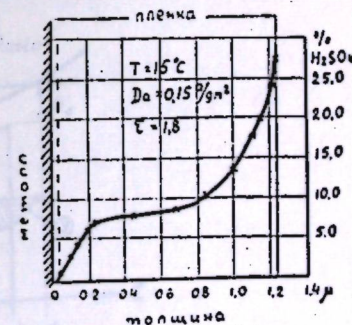


Рис. 8.

радиоактивность, внедряя в нее анодным процессом тот или иной радиоактивный изотоп. Количество радиоизотопа в пленке вполне возможно варьировать изменением условий ее формирования. Полученный аппликатор радиоактивности мы рекомендуем использовать для медицинских целей, в качестве датчиков в автоматике, и в др. отраслях техники. Мы уже располагаем опытом промышленного применения подобных аппликаторов радиоактивности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каданер Л. И. Защитные пленки на металлах. Изд. Харьк. ун-та, 1956 г., стр. 67.
2. Акимов Г. В. Ускоренные методы электрохимической защиты изделий. Изд. АН СССР, 1944.
3. Setoh Sh., Miyata A. Scien. Pap. of the Inst. of Phys. a. Chem. Res., 19, 237 (1932).
4. Günterschülze A., Best W. Zeit. Elektrochemie, 37, 726 (1931).
5. Doblas A. Zeit. Phys., 61, 852 (1930).
6. Rummel Th. Zeit. Phys., 99, 549 (1936).
7. Mott W. Trans. Farad. Soc., 35, 1579 (1939); 36, 472 (1940).
8. Anderson Sh. J. Appl. Phys., 15, 477 (1944).
9. Данков П. Д. Тр. 2 конф. по коррозии металлов, т. 2, 1947, 123.
10. Самарцев А. Г. Оксидные покрытия на металлах. Изд. АН СССР, 1944, 92.
11. Edwards I. D., Keller F. Trans. Electrochem. Soc., 79, 135 (1941).
12. Dekker A. I., Van Geel W. Ch. Phil. Res. Rep., 2, 313 (1947).
13. Trillat I. I., Tertion R. Revue de l'aluminium, 159, 315 (1949).
14. Акимов Г. В., Томашов Н. Д. и др. ЖОХ, 12, 433 (1942).
15. Кистяковский В. А. Сб. матем. и естествозн. в СССР, 1938 г., 416—430.
16. Томашов Н. Д. Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, 4, 122 (1955).
17. Филлипс Г. Сб. Свойства мет. поверхн., 232, 1954 г.
18. Томашов Н. Д. и Бялобжеский А. В. Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, 3, 16 (1951).
19. Mason R. J. Electrochem. Soc., 102, 671 (1955).
20. Кротов И. В. ЖФХ, 28, 1551 (1954).
21. Воздвиженский Г. С. Тр. Сов. по электрохимии, 1953, 151.
22. Müller E. Zeit. Elektrochem., 30, 406, 696 (1924); Zeit. Phys. Chem., 145, 241 (1929).

О ГИДРОДИНАМИКЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И КИНЕТИКЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНОДНО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

А. Г. Саркисов

Куйбышевский индустриальный институт

Несмотря на многочисленные исследования физических и химических основ метода анодно-механической обработки металлов [1—7], вопросы гидродинамики электролита оставались до настоящего времени неизученными.

Между тем, знание гидродинамики электролита дает возможность расчетного определения толщины жидкой пленки в межэлектродном зазоре, способствует решению вопросов циркуляции и объемного расхода электролита, дает материал, необходимый для определения кинетики пленкообразования.

Электродная система диск—деталь является подобием подшипника, а электролит — подобием смазки (рис. 1).

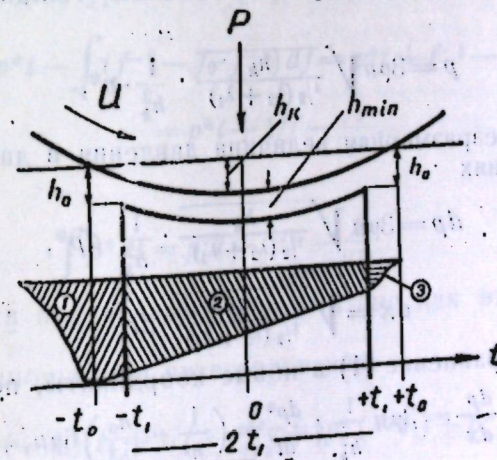


Рис. 1. Кривая распределения давления и форма зазора между диском и деталью.

На основе теории подобия толщина жидкой пленки в межэлектродном зазоре может быть определена из гидродинамической теории смазки. Для двухмерного ламинарного течения жидкости в этих целях мо-

жет быть использовано уравнение Рейнольдса

$$\frac{dp}{dx} = 6\mu u \frac{h-h_0}{h^3}, \quad (1)$$

где p — давление в данной точке;
 x — координата в тангенциальном направлении;
 μ — абсолютная вязкость;
 u — окружная скорость;
 h — толщина жидкого слоя в данной точке;
 h_0 — толщина жидкого слоя в точках максимального давления.
 Так как толщина слоя рабочей жидкости в межэлектродном зазоре в силу закона приработки есть величина постоянная, то

$$h = -h_k + 1/2(\lambda_2 + \lambda_1)x^2, \quad (2)$$

где h_k — глубина внедрения диска в обрабатываемую деталь,
 $\lambda_2 + \lambda_1$ — сумма кривизны:

$$\lambda_2 + \lambda_1 = 1/2 + 1/R.$$

Здесь r — радиус катодного диска, R — радиус кривизны обрабатываемой детали.

Интегрируя (1), получаем эпюру распределения давления (рис. 1). Интегрируя вторично, получим площадь этой эпюры, выражающую величину давления катодного диска.

Для упрощенного определения толщины слоя рабочей жидкости в зависимости от давления катодного диска переходим к безразмерным координатам.

$$x = \sqrt{\frac{h_k}{1/2(\lambda_2 + \lambda_1)}} \cdot t, \quad (3)$$

где x — новая безразмерная координата;

$$\frac{h}{h_k} = f, \quad (4)$$

$$\frac{h_0}{h_k} = f_0, \quad (5)$$

где f и f_0 — новые безразмерные величины толщины жидкостной пленки.

$$p = 3\mu u \sqrt{\frac{h_k}{1/2(\lambda_2 + \lambda_1)}} \cdot \frac{1}{h_k^2} \cdot p^*, \quad (6)$$

где p^* — новая безразмерная величина давления в данной точке.
 В этих условиях

$$dp = 3\mu u \sqrt{\frac{h_k}{1/2(\lambda_2 + \lambda_1)}} \cdot \frac{1}{h_k^2} \cdot dp^*,$$

$$dx = \sqrt{\frac{h_k}{1/2(\lambda_2 + \lambda_1)}} \cdot dt.$$

Преобразуя уравнение (1) в новые координаты, получим:

$$\frac{dp}{dx} = 3\mu u \frac{1}{h_k^2} \cdot \frac{dp^*}{dt} = \left(\frac{1}{h^2} - \frac{h_0}{h^3} \right) 6\mu u,$$

$$\frac{dp^*}{dt} = 2(f^{-2} - f_0 \cdot f^{-3}). \quad (7)$$

Интегрируя это выражение, получим:

$$p^* = 1/2 \ln \frac{t+1}{t-1} - \frac{t}{t^2-1} + 3/4 f_0 \left[1/2 \ln \frac{t+1}{t-1} - \frac{t}{t^2-1} + 2/3 \frac{t}{(t^2-1)^2} \right]. \quad (8)$$

Уравнение (8) характеризует распределение давления в зоне подачи электролита.

В то время, как в межэлектродной зоне $h = h_{\min}$ и

$$\frac{dp^*}{dt} = \text{const.},$$

на выходе сплошной жидкостный слой будет разрываться при $p = 0$ и $\frac{dp^*}{dt} = 0$.

В этих условиях $h = h_0$; $x = x_0$ и $t = t_0$.

Из уравнения (2) $h_0 = -h_k + 1/2(\lambda_2 + \lambda_1)x^2$,

$$f_0 = \frac{h_0}{h_k} = -1 + 1/2 \frac{(\lambda_2 + \lambda_1)}{h_k} \cdot x_0^2 = -1 + \left(\sqrt{\frac{(\lambda_2 + \lambda_1)}{2h_k}} \cdot x_0 \right)^2 = -1 + t_0^2, \quad (9)$$

Общее давление катодного диска на деталь через слой рабочей жидкости определяем в виде суммы площадей (1), (2), (3) эпюры давления.

$$p^* = \int_{-\infty}^{-t_1} p^* dt + 1/2 [p^*(-t_1) + p^*(+t_1)] 2t_1 + \int_{t_1}^{t_0} p^* dt. \quad (10)$$

Используя уравнения (7), напомним, не указывая значений верхнего и нижнего предела интегрирования

$$\int p^* dt = p^* t - \int \frac{dp^*}{dt} t dt = p^* t - 2 \int (f^{-2} - f_0 \cdot f^{-3}) t dt. \quad (11)$$

Из уравнения (2) и (4) имеем:

$$\frac{h}{h_k} = f = -1 + \left(\sqrt{\frac{(\lambda_2 + \lambda_1)}{2h_k}} \cdot x \right)^2 = t^2 - 1, \quad (12)$$

$$f = t^2 - 1.$$

Подставляя в (11) уравнение (12), получим:

$$\begin{aligned} \int p^* dt &= p^* t - \int (f^{-2} - f_0 \cdot f^{-3}) df = p^* t + f^{-1} - \frac{f_0 \cdot f^{-2}}{2} = \\ &= p^* t + 1/f - \frac{f_0}{2f^2}. \end{aligned}$$

Окончательно

$$\int p^* dt = p^* t + 1/f - \frac{f_0}{2f^2}. \quad (13)$$

Воспользуемся полученными результатами для вычисления выражения (10).

Путем подстановки при интегрировании

$$\begin{aligned} p^* &= -p^*(-t_1) \cdot t_1 + 1/f - \frac{f_0}{2f^2} + [p^*(-t_1) + p^*(+t_1)] \cdot t + \\ &+ p^*(+t_0) \cdot t_0 + 1/f_0 - \frac{1}{2f_0} - p^*(+t_1) t_1 - 1/f_1 + \frac{f_0}{2f_1^2}, \end{aligned}$$

в результате сокращений получим:

$$p^* = \frac{1}{2f_0}. \quad (14)$$

Наконец, возвращаясь от безразмерных координат к обычным из уравнения (6), имеем:

$$p = \int_{-\infty}^{+x_0} p dx = 3\mu u \sqrt{\frac{h_k}{\lambda_2 + \lambda_1}} \cdot \frac{1}{h_k^2} \left[\int_{-\infty}^{+x_0} p^* dt \right] \sqrt{\frac{h_k}{\lambda_2 + \lambda_1}},$$

$$p = 6\mu u \frac{h_k}{(\lambda_2 + \lambda_1) h_k^2} \cdot p^* = \frac{6\mu u}{(\lambda_2 + \lambda_1) h_k} \cdot \frac{h_k}{2h_0} = \frac{3\mu u}{(\lambda_2 + \lambda_1) h_0}$$

$$p = \frac{3\mu u}{(\lambda_2 + \lambda_1) \cdot h_0} \quad (15)$$

Заменив $\frac{h_{min}}{h_0} = k$ и определяя $h_0 = \frac{h_{min}}{k}$ при k , равном, по исследованиям Эртеля А. М. [8] от 0,816 до 1, имеем:

$$p = \frac{3\mu u}{(\lambda_2 + \lambda_1) \cdot h_{min}} \quad (16)$$

Так как $\lambda_2 = 1/r$ диска $= 2/d$ диска, а $\lambda_1 = 1/R$, при относительной равной поверхности детали $1/R = 1/\infty$, поэтому $\lambda_1 = 1/R = 1/\infty = 0$. Следовательно, $\lambda_2 + \lambda_1 = 2/d$ диска. Окончательно

$$p = \frac{3\mu u d_{\text{диска}}}{2h_{min}} \quad (17)$$

Отсюда толщина слоя рабочей жидкости в межэлектродной сфере

$$h_{min} = \frac{3\mu u d_{\text{диска}}}{2p} \quad (18)$$

Для вычисления толщины жидкой пленки были определены вязкость электролита, окружная скорость, давление, диаметр и толщина катодного диска.

Абсолютная вязкость μ электролита с плотностью 1,26 определена равной 0,00044 кг сек/м².

Окружная скорость катодного диска (u) равна 20 м/сек. Диаметр катодного диска (d) = 160 мм.

Длина участка с постоянной толщиной жидкого слоя ($2l$), определенная по сечению детали, равна 10 мм = 10^{-2} м.

Толщина катодного диска (b) равна 1 мм = 10^{-3} м. Удельное давление катодного диска ($p_{уд}$) равно 2 кг/см² или $2 \cdot 10^4$ кг/м².

Общее давление катодного диска на метр толщины диска $p = p_{уд} \cdot 2t = 2 \cdot 10^4$ кг/м² $\cdot 10^{-2}$ м = 200 кг/м.

Подставляя найденные данные в уравнение (18), имеем: $h = \frac{3\mu u d}{2p} = \frac{3 \cdot 0,00044 \cdot 20 \cdot 160}{2 \cdot 200} = 0,01055$ мм; $h = 0,001055$ см = $1,055 \cdot 10^{-3}$ см.

По толщине жидкой пленки можно рассчитать количество жидкости в межэлектродной сфере и объемный расход электролита.

Объем электролита в межэлектродной сфере

$$v = 2t_1 \cdot b \cdot h_{min}$$

(где $2t_1$ = длина участка с постоянной толщиной жидкого слоя).

$$v = 10 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм} \cdot 0,01 \text{ мм} = 0,1 \text{ мм}^3 = 0,0001 \text{ см}^3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3.$$

В зоне подачи электролита и на выходе (при $t = +t = -t$), где $h = h_0$, а $\frac{dp}{dx} = 0$, объемный расход электролита (Q) за секунду можно

определить по треугольнику

$$Q = \frac{h_0 \cdot u \cdot b}{2} = \frac{v \cdot u}{4t};$$

при $\frac{h_{min}}{h_0} = k = 0,816$ (по Эртелю [8])

$$Q = \frac{h_{min} \cdot u \cdot b}{2k} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot 2000 \text{ см/сек} \cdot 0,1 \text{ см}}{2 \cdot 0,816} = 0,1 \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Объемный расход электролита весьма показателен, так как им в конечном счете определяются рабочий объем электролита, скорость его циркуляции и продолжительность действия рабочей жидкости.

Расчеты показывают, что рабочий объем электролита может ограничиваться несколькими миллилитрами.

Объемные расходы в сотни литров, рекомендуемые для серийных станков, чрезмерно завышены и определяются фактически общими габаритами станка и насосной системы.

Для обеспечения нормального пленкообразования скорость циркуляции электролита, определяющая его подачу в зону резания, должна покрывать его объемный расход, т. е. достигать 10 мл/мин. Электролит должен подаваться непосредственно в зону реза под давлением, обеспечивающим струю с подвижностью, близкой к окружной скорости вращения катодного диска (до 20 м/сек.).

Опыт показывает, что при погружении электродов в электролит, занос электролита в межэлектродную сферу более затруднителен.

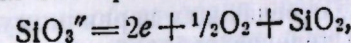
При определении общего объема электролита необходимо исходить из размеров обрабатываемой детали, электрических параметров и суточной загрузки станка.

Общий объем электролита целесообразно рассчитывать на недельную продолжительность. При максимальной 3-сменной нагрузке серийный станок за неделю расходует электролита менее 100 литров.

Исследования гидродинамики электролита дают критерий для оценки существующих теорий пленкообразования.

Из многочисленных воззрений заслуживает внимания лишь электрохимическая теория. Эта теория представлена двумя взглядами, требующими тщательного анализа.

Один из этих взглядов впервые высказан автором [5]. Мы считаем, что анодная пленка образуется в результате первичного электрохимического разложения электролита по схеме:



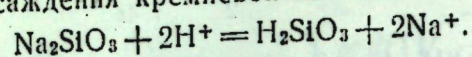
сопровождающегося кислородной поляризацией на аноде и водородной — на катоде.

Этой точке зрения противопоставляется другой взгляд, высказанный впервые в виде предположения в 1947 году Несмеяновой [9] и подтвержденный позже в 1954 г. Дезидерьевым [10].

Признавая водородную и кислородную поляризацию, Несмеянова и Дезидерьев считают, что кислородная поляризация на аноде является результатом разряда гидроксил-ионов. Таким образом, из ионов, имеющих в электролите за счет диссоциации воды и силката $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}'$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SiO}_3''$, в водородной поляризации на катоде $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ и кислородной поляризации на аноде $2\text{OH}' - 2e = \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ участвуют фактически только ионы воды.

Электролизу подвергается не электролит, а вода.

Образование пленки объясняется относительным закислением околоанодной жидкости, приводящим к вторичной реакции ионнообменного осаждения кремневой кислоты по схеме:



Несмотря на то, что эта схема отвечает известным правилам электролиза кислородных кислот, возможность ее при большой плотности тока в реальных условиях анодно-механической обработки опровергается рядом фактов.

Если бы электролизу подвергалась вода, то электролит должен был бы служить более продолжительное время, там на пленкообразование расходуется незначительная часть силикатного состава. Анализ показывает, что свежеприготовленный электролит, содержащий 27,5% SiO_2 (табл. 1), истощается уже при содержании SiO_2 в количестве 20,5%.

Таблица 1
Изменение силикатного состава электролита за рабочую неделю

	День работы электролита					
	I	II	III	IV	V	VI
Содержание SiO_2 , г/л	275,0	263,5	258,1	242,4	234,6	203,5

Из схемы околоанодного закисления следует, что щелочность электролита и его электропроводность сохраняются неизменными. Незначительное же изменение основного силикатного состава электролита при неизменной электропроводности вряд ли может объяснить наблюдаемую на практике срабатываемость электролита. Опыт показывает, что щелочность и электропроводность электролита в процессе работы непрерывно возрастают. Возможности этих изменений в электролите непосредственно вытекают из предложенной нами схемы первичного электрохимического пленкообразования и подтверждаются объемным расходом электролита.

При объемном расходе электролита в 0,1 см³/сек за неделю при двухсменной работе через межэлектродный промежуток протекает 34,56 литра электролита.

При содержании 275 г SiO_2 в каждом литре за рабочую неделю на пленкообразование в предельном случае может расходоваться до 9,5 кг SiO_2 .

При соотношениях, отвечающих первичному электрохимическому пленкообразованию, в течение рабочей недели в электролите может накопиться до 12,6 кг едкого натра.

При общем объеме электролита в 100 л щелочность электролита в предельном случае может достигнуть 3 н. концентрации.

Расчеты показывают, что наблюдаемое повышение водородного показателя электролита до pH=11 отвечает схеме первичного электрохимического пленкообразования.

Этой же схемой может быть объяснено наблюдаемое повышение электропроводности электролита, фактически определяющее срабатываемость электролита.

Несостоятельность схемы околоанодного закисления подтверждается и особенностями ионнообменного осаждения кремневой кислоты.

Образование кремневой кислоты в условиях ионного обмена было исследовано на системе: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{HCl}$.

Исследования показали, что кремниекислота образуется лишь при строго определенных соотношениях соляной кислоты и силиката, отвечающих pH=9,5.

Недостаток соляной кислоты не обеспечивает образования осадка, ввиду недостаточной концентрации водородных ионов, в то время как избыток соляной кислоты не приводит к образованию осадка ввиду его пептизирующего действия.

Если считать закисление околоанодной жидкости максимальным, что было бы вероятнее всего, то пленкообразование исключается пептизацией.

Пленкообразование не было бы обеспечено и в условиях минимального закисления ввиду недостаточной концентрации водородных ионов.

Средняя степень закисления, отвечающая условиям образования пленки кремневой кислоты (pH=9,5), невозможна ввиду резкого несоответствия между диффузией ионов и скоростью перемещения межэлектродной жидкости.

Несмотря на значительные скорости прямолинейного перемещения частиц, диффузия, как результат зигзагообразного движения, весьма незначительна. Диффузия электролитов определяется через подвижность его ионов по формуле Нерста [11]

$$D = 0,044856 \cdot \frac{u \cdot v}{u + v} [1 + 0,0034 \cdot (t^\circ - 18)],$$

где u и v — подвижности ионов при t° ,

D — скорость диффузии.

Скорость диффузии $\text{HCl} = 2,3$ см/день.

Скорость диффузии Na_2SiO_3 вычислена по уравнению Соверта [12].

$$DM^{1/2} = \text{const.}$$

$$2,3 \cdot 36,5^{1/2} = 13,8$$

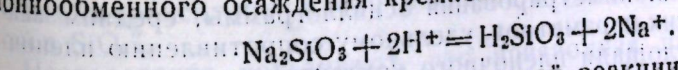
$$D \cdot 122^{1/2} = 13,8$$

$$D \cdot 11 = 13,8$$

$$D_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 1,25 \text{ см/день.}$$

Расчеты показывают, что скоростям диффузии в 1,25 и 2,3 см/день противостоят перемещение инструмента в 20 м/сек, то есть 172 800 000 см/день. Ввиду того, что скорость перемещения межэлектродной жидкости в миллионы раз превышает скорость диффузии, вторичная реакция пленкообразования практически невозможна.

Наконец, возможность образования пленки за счет закисления околоанодной области опровергается скоростью пленкообразования. Как уже было сказано, в этой схеме пленка образуется не при первичной электрохимической реакции, а при вторичной реакции ионнообменного осаждения кремниекислоты.



Зависимость скорости этой вторичной реакции от концентрации силиката была исследована на системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{HCl}$.

Оптимальные соотношения кислоты и силиката (1 экв. кислоты — 3,3 экв. силиката) были сохранены при всех концентрациях. Результаты исследования приведены в таблице 2 и рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при рабочей концентрации силиката в 3,7 н. (22%), отвечающей уд. весу 1,26, для образования силиката в межэлектродном пространстве требуется 25 секунд. Время же пребывания

тродной сфере при окружной скорости катодного диска в 20 м/сек равно на 1 мм контакта $1/20\,000$ сек., т. е. в 500 000 раз менее необходимого.

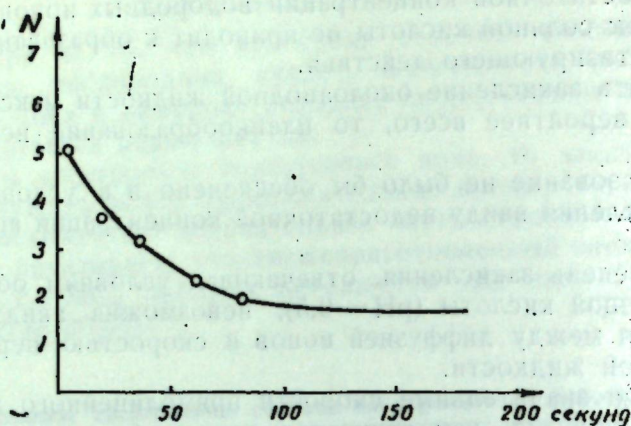


Рис. 2. Зависимость времени образования кремневой кислоты от концентрации силиката.

Таблица 2

Зависимость времени образования кремневой кислоты от концентрации силиката

Нормальная концентрация силиката (Na_2SiO_3)	Время образования кремнекислоты в секундах
1,6	160
1,9	80
2,3	60
3,1	30
3,6	20
5,0	5

Трудно защитить схему околоанодного закисления и представлением о неподвижном молекулярном слое ламинарного потока.

Если даже исходить из полной неподвижности молекулярного слоя электролита, непосредственно примыкающего к поверхности анодной детали, то и в этом случае можно ожидать только тонких молекулярных пленок, не достигающих толщины в $1 \cdot 10^{-4}$ см, определенной экспериментально.

Между тем, найденное значение толщины прианодной пленки не вызывает никаких сомнений, так как оно получено путем взаимной проверки двумя различными методами.

При первом из этих методов толщина пленки определялась по найденным, путем планиметрирования осциллограммы, средним значениям электрических параметров, удельному сопротивлению пленочного материала и площади пленочного контактирования.

Второй метод связан с расчетным и экспериментальным определением пробойного градиента пленки.

Для расчетного определения пробойного градиента были использованы экспериментально определенная толщина пленки $0,8 \cdot 10^{-4}$ см и среднее значение напряжения 19,2 в

$$\frac{19,2 \text{ в}}{0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}} \approx 190 \text{ кВ/см.}$$

Данные расчетного определения пробойного градиента пленки были сопоставлены с градиентом, определенным экспериментально. Ввиду того, что при опытным определении пробойного градиента мы не могли получить такие же тонкие пленки, какие образуются в рабочих условиях, на пробой были исследованы более толстые пленки.

Пленки были получены электрохимически при параметрах, отвечающих рабочим условиям на электродах с площадью в 1 см^2 .

Таблица 3

Зависимость пробойного градиента от толщины силикатной пленки

№	Толщина пленки, мм 10^{-2}	Пробойное напряжение, в	Пробойный градиент, в/см
1	40	84	2100
2	50	125	2500
3	65	150	2310
4	78	190	2430
5	90	210	2330

Результаты опытных исследований пробойного градиента приведены в таблице 3. Расхождения в пробойных градиентах толстых и тонких пленок были наблюдаемы Алексеевым [13]. По исследованиям Алексеева, напряженности стеклянных пленок с утолщением в $1 \cdot 10^{-4}$ см близки к напряженностям, характерным для более толстых пленок.

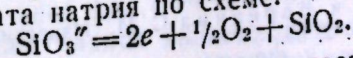
Непропорциональное увеличение пробойной напряженности в тонких пленках подсказывается и природой ударной ионизации пробоя.

Исследования пробойного градиента силикатной пленки показывают, что толщина прианодной пленки не меньше найденного значения. Молекулярная же пленка, образующаяся за счет неподвижного слоя ламинарного потока, далеко не достигает найденных значений. Пленку с утолщением в $1 \cdot 10^{-4}$ см можно было бы получить, если бы молекулярный слой электролита, образуя пленку, задерживал на последней, как на аноде, новый молекулярный слой электролита, также превращающийся в пленку, удерживающую из ламинарного потока электролита новый молекулярный слой.

Такой схемой, казалось, можно было бы объяснить образование пленок любого утолщения. Однако, последовательность наслаивания молекулярных пленок потребовала бы в этом случае на пленку с утолщением в $1 \cdot 10^{-4}$ см около 7 часов.

Из вышесказанного следует, что при больших плотностях тока, характерных для анодно-механической обработки, интенсивная поляризация кислорода на аноде препятствует подходу относительно легких гидроксил-ионов и не является помехой для более массивных ионов SiO_3^{2-} .

Исследования показывают, что прианодная пленка может быть получена только при скоростном первичном электрохимическом разложении силиката натрия по схеме:



Достоверность этой схемы подтверждается:

1. Преждевременной порчей электролита, несмотря на небольшое истощение силикатного состава.
2. Повышением водородного показателя и электропроводности

электролита в процессе работы, являющимися критерием срабатываемости электролита.

3. Скоростью электрохимического пленкообразования, перекрывающей скорость перемещения электролита в межэлектродном зазоре.

4. Наблюдением утолщением прианодной пленки, возможным только при первичном скоростном электрохимическом пленкообразовании.

Выводы

1. Исследована гидродинамика электролита. Определена толщина жидкой пленки в межэлектродном зазоре.

2. Приведены теоретические и расчетные данные по определению объемного расхода и скорости циркуляции электролита.

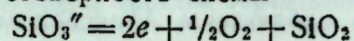
3. Исследована кинетика ионнообменного образования кремневой кислоты в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{HCl}$.

4. Доказана несостоятельность схемы околоанодного закисления:
а) по несоответствию между скоростью диффузии и скоростью перемещения электролита в межэлектродной сфере;

б) по несоответствию скоростей ионнообменного пленкообразования и перемещения электролита;

в) по утолщению и пробойному градиенту прианодной пленки, невозможными при схеме околоанодного закисления.

5. Показано, что прианодная пленка может быть получена только при первичном скоростном электрохимическом разложении силикатного электролита. Достоверность схемы



подтверждается:

а) скоростью электрохимического пленкообразования, перекрывающей скорость перемещения электролита;

б) преждевременным износом электролита, несмотря на незначительное истощение силикатного состава;

в) повышением водородного показателя и электропроводности электролита в процессе работы, фактически определяющими наблюдаемую срабатываемость электролита;

г) найденным утолщением прианодной пленки, возможным только при первичном скоростном электрохимическом пленкообразовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б. Р. и Лазаренко Н. И. Физика искрового способа обработки металлов, Госэнергоиздат, 1944 г.
2. Гусев В. Н. Анодно-механическая обработка металлов, Машгиз, 1952 г.
3. Золотых Б. Н. Физические основы электроискровой обработки металлов, Гостеоретиздат, 1953 г.
4. Левинсон Е. М. Электроискровая обработка металлов, Машгиз, 1952 г.
5. Саркисов А. Г. Физико-химические основы анодно-механического резания металлов, Куйбышев, 1952 г.
6. Саркисов А. Г. Сборник докладов на Ленинградской конференции по электрическим методам обработки материалов, Машгиз, М.—Л., 1955, стр. 92.
7. Саркисов А. Г. О природе и механизме искровой эрозии при анодно-механическом резании металлов, Сборник ВНИТОМАШ, 1955 г.
8. Эртель Т. Трение и износ в машинах, Изд. АН СССР, Институт машиноведения, сборник 2, 1946 г.
9. Несмеянова К. А. Способ анодно-механической обработки металлов, Бюллетень изобретений, № 3, 1949 г., № 72829.
10. Дезидерьев Г. П. и Березина С. И. Известия Казанского филиала АН СССР, сер. хим. наук, 1955, 2, 53.
11. Nernst. Z. phys. Chem., 2, 613 (1888).
12. Soveri C. R., 150, 270 (1910).
13. Александров А. П., Вольтер А. Ф., Вул Б. М. Физика диэлектриков, Гостехтеоретиздат, 1939 г.

О ПРИРОДЕ ПАССИВНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Г. С. Воздвиженский, А. И. Турашев

Химический институт Казанского филиала Академии наук СССР

Металлический анод в условиях электролитической полировки ведет себя специфически. Такой специфической особенностью процесса электролитической полировки металлов является локальная пассивность анода. Представления о природе этого эффекта до настоящего времени остаются дискуссионными [1.—13].

В настоящем докладе сообщаются результаты по исследованию образования окисных пленок на поверхности меди в процессе ее электролитической полировки в растворе фосфорной кислоты, применяя метод анодных кривых заряжения и спада потенциала с осциллографической записью.

Кривая заряжения выражает функциональную зависимость потенциала электрода от времени или от количества прошедшего электричества. В данном случае кривые заряжения должны сниматься при высоких плотностях тока, при которых осуществляется процесс электролитической полировки. Это обстоятельство заставило судить о природе и свойствах слоев, образующихся на поверхности анода, не по величинам соответствующих потенциалов, а по характеру влияния на анодную кривую заряжения различных факторов (плотность тока, концентрация кислоты, различные добавки, исходное состояние поверхности).

Экспериментальная часть

В основу экспериментальной установки положена схема, предложенная А. Хиклингом [14].

На рис. 1 приведена схема установки, позволяющей снимать как кривые заряжения, так и кривые спада потенциала.

На рис. 2 представлена анодная кривая заряжения медного электрода, снятая при плотности тока $12,5 \text{ А/дм}^2$ в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55.

Наиболее продолжительной является первая стадия (ab), во время которой потенциал изменяется незначительно от +0,48 в до +0,52 в. Вторая стадия (bc) в интервале потенциалов от +0,52 в до +0,70 в характеризуется более быстрым изменением потенциала, переходящим в скачок (cd, от +0,70 в до +0,88 в). Вслед за скачком имеет место задержка в росте потенциала (третья стадия de), после которой

опять начинается более быстрый рост потенциала вплоть до выделения кислорода (стадия fg при потенциале $+1,75$ в).

До выделения кислорода электролитическая полировка возможна на всех стадиях, кроме первой. Таким образом, минимальный потенциал, при котором возможна электролитическая полировка меди, лежит в области второй стадии на кривой заряжения.

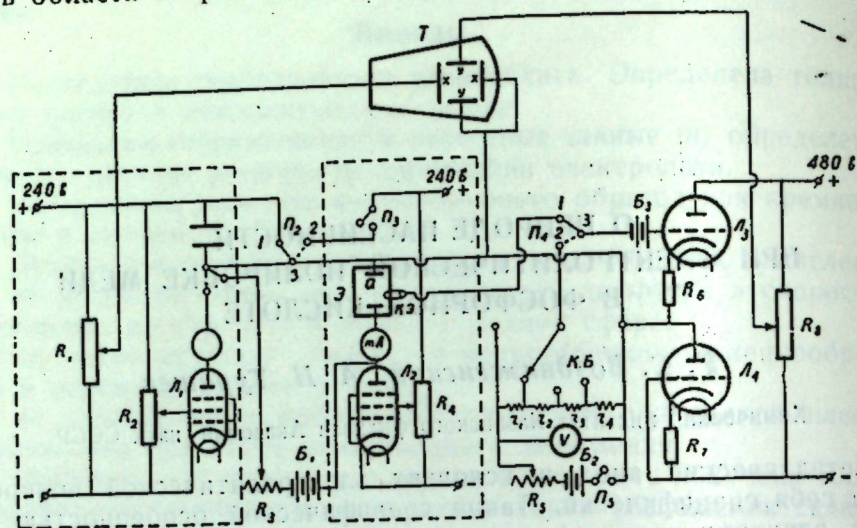


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

С целью выяснения природы первой стадии проведены опыты по снятию анодных кривых заряжения при различных плотностях тока в растворах фосфорной кислоты различной концентрации (уд. веса 1,55; 1,59; 1,77).

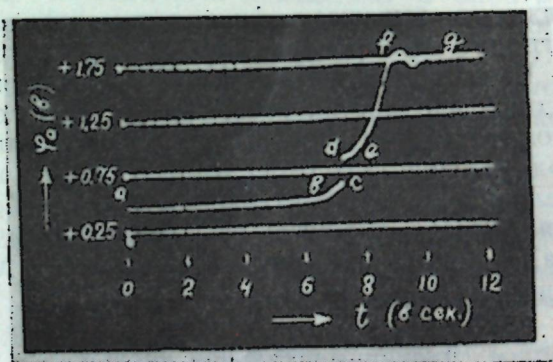


Рис. 2.

Для каждого исследованного раствора фосфорной кислоты установлено, что произведение плотности тока на время продолжительности первой стадии в степени $1/2$ есть величина постоянная. Постоянство этого произведения указывает, что лимитирующим процессом первой стадии является диффузия [15, 16].

Дальнейший более быстрый рост анодного потенциала (bc) можно объяснить либо за счет образования твердой солевой пленки, либо за счет электрохимического окисления поверхности. Первого объяснения придерживаются С. И. Кричмар, Л. А. Шапунов и В. П. Галушко, которые исследовали процесс электрополировки меди в H_3PO_4 методом измерения емкости [2].

Мы склонны считать, что изменение анодного потенциала во время первой стадии является достаточным для того, чтобы начался процесс окисления поверхности меди до закиси меди. Образовавшаяся закись меди приводит к скачкообразному изменению анодного потенциала до значения, при котором возможно образование окиси меди, что выражается в задержке на кривой заряжения.

Высказанные соображения находят подтверждение при анализе кривых заряжения, снятых в присутствии различных добавок и на поверхности различной структуры.

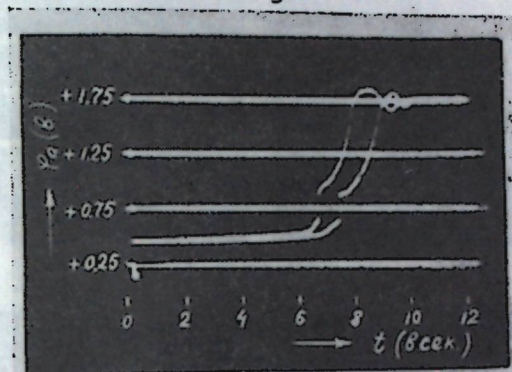


Рис. 3. Влияние добавок на форму кривой заряжения медного электрода в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55):
а — кривая слева — с добавкой глицерина в количестве 10%, кривая справа — без добавки глицерина;
б — кривая справа — с добавкой KH_2PO_2 в количестве 10%, кривая слева — без добавки KH_2PO_2 , температура $65^\circ C$.

На рис. 3, а, б показаны кривые заряжения медного электрода в растворе фосфорной кислоты с добавкой соответственно 10% глицерина и гипофосфита калия.

Добавка глицерина, который в основном действует через увеличение вязкости электролита, сказывается на уменьшении продолжительности первой стадии.

Добавка гипофосфита калия, являющегося энергичным восстановителем, увеличивает продолжительность второй стадии в два раза.

Это свидетельствует о том, что гипофосфит калия восстанавливается образующуюся электрохимическим путем закись меди.

Добавление к раствору фосфорной кислоты CrO_3 приводит к существенным изменениям в форме кривой заряжения. При этом форма кривой зависит как от концентрации CrO_3 , так и от времени нахождения медного электрода в электролите перед снятием кривой, что видно из приводимого рис. 4.

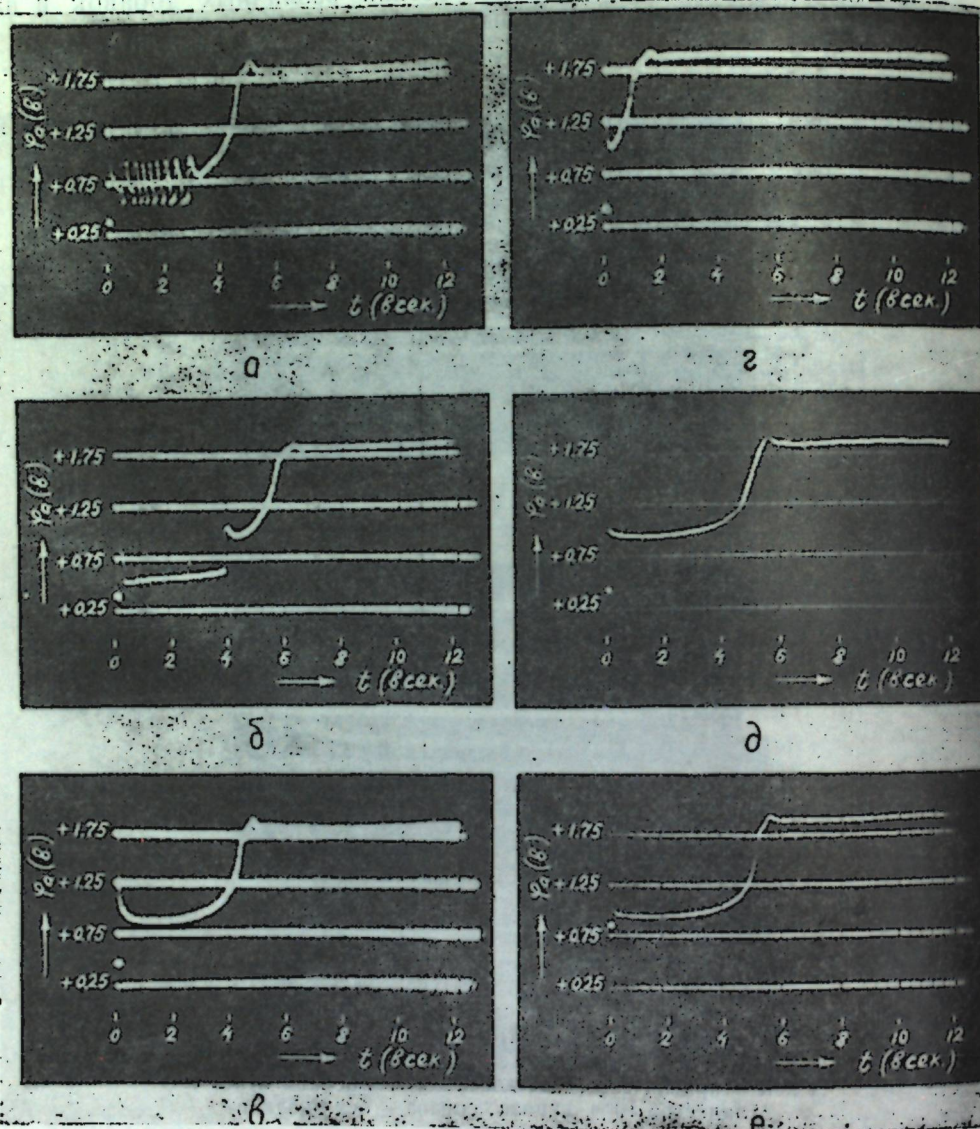


Рис. 4. Влияние времени нахождения медного электрода перед снятием кривой заряжения в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55) с различным содержанием CrO_3 : а — 5 сек., 2% CrO_3 ; б — 8 мин., 2% CrO_3 ; в — 5 сек., 6% CrO_3 ; г — 8 мин., 6% CrO_3 ; д — 5 сек., 10% CrO_3 ; е — 8 мин., 10% CrO_3 .

Характерной особенностью кривых заряжения в присутствии CrO_3 является скачкообразное изменение потенциала в начале анодной поляризации, что вызвано образованием окисной пленки на поверхности электрода до наложения тока. При добавке CrO_3 в количестве 2 и 6% на поверхности медного электрода, по-видимому, образуется закись меди, потому что статический потенциал не превышает вели-

чины потенциала в области второй стадии. После скачкообразного изменения в начале поляризации, потенциал спадает до величины, отвечающей третьей стадии в растворе чистой фосфорной кислоты. Это позволяет считать, что третья стадия на кривой заряжения в растворе чистой фосфорной кислоты соответствует процессу окисления закиси меди до окиси.

При добавке CrO_3 в количестве 10% статический потенциал со временем достигает значения потенциала третьей стадии, что вызвано превращением закиси в окись меди.

Изменение формы кривой заряжения от времени нахождения медного электрода в растворе перед снятием кривой вызвано, очевидно, изменением структуры и толщины окисной пленки во времени.

Полученные нами данные о влиянии CrO_3 на процесс электрополировки согласуются с результатами работы по электрополировке стали, выполненной В. Л. Хейфец, Н. П. Федотьевым и С. Я. Грилихес [13]. Авторами этой работы методом измерения емкости и переходного сопротивления показано, что наличие в полировочном электролите CrO_3 способствует пассивированию стального анода и образованию на нем окисной пленки.

Кривые заряжения, полученные для поверхностей, которые предварительно электролитически окислялись до закиси и окиси меди [17, 18], также подтверждают представления об образовании окисных слоев в процессе электролитической полировки меди в фосфорной кислоте.

Предварительное окисление поверхности до закиси меди делает задержку на кривой заряжения (третья стадия) более определенной

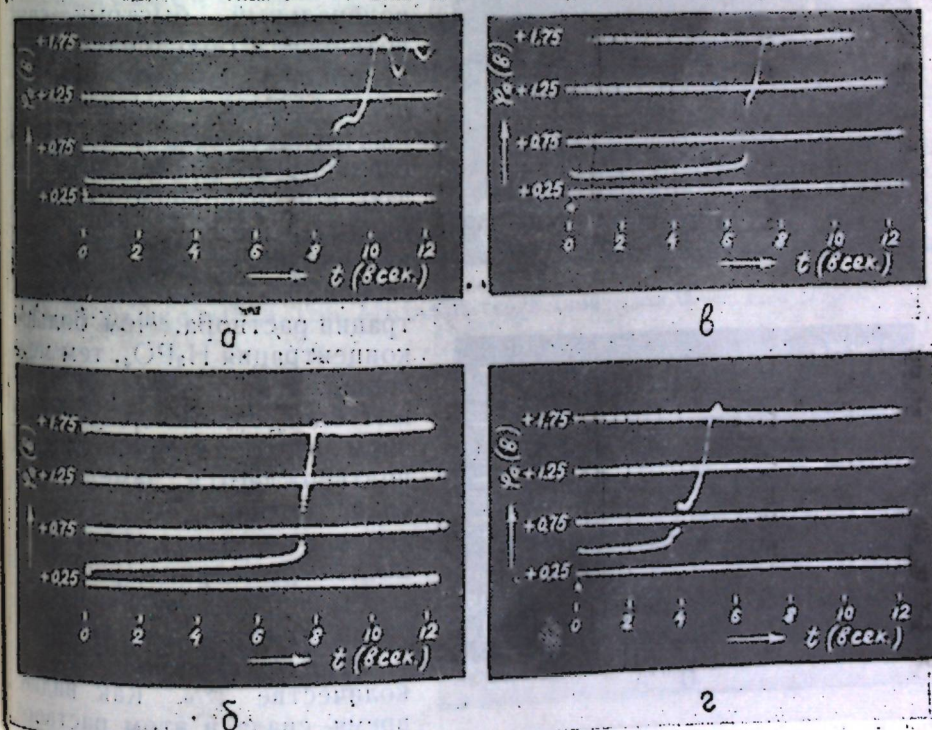


Рис. 5. Влияние исходного состояния поверхности медного электрода на форму кривой заряжения в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55): а — поверхность предварительно окислялась до Cu_2O ; б — поверхность предварительно окислялась до CuO ; в — гальванический осадок из сернистой ванны меднения; г — гальванический осадок из пиррофосфатной ванны меднения; д — гальванический осадок из сернистой ванны меднения; е — гальванический осадок из пиррофосфатной ванны меднения; ж — гальванический осадок из сернистой ванны меднения.

и продолжительной, в то время как окисление поверхности до окиси делает кривую почти вертикальной.

Кривые заряжения при электролитической полировке гальванических осадков из сернокислой и пирофосфатной ванн [19, 20] меднения указывают на разную электрохимическую активность этих осадков, что выражается в различной продолжительности отдельных стадий на кривой заряжения. По-видимому, окисные пленки, одинаковые по химическому составу, имеют различающиеся защитные свойства, связанные с различной толщиной. Кинетика роста пленок определяется кристаллической структурой обрабатываемой поверхности [21].

Анализ кривых спада потенциала в значительной мере подтверждает высказанные соображения об образовании окисных слоев.

На рис. 6, а представлена кривая спада в H_3PO_4 уд. веса 1,55. Как видно из рисунка, первая стадия протекает очень быстро, затем спад замедляется. Увеличение скорости развертки электронного луча во времени приводит к разворачиванию кривой, включая и первую стадию. Поэтому первую стадию спада потенциала нельзя объяснить за счет устранения омической составляющей. Очевидно, первоначальный быстрый спад потенциала обусловлен перестройкой двойного электрического слоя.

Последующий замедленный спад потенциала следует связать с исчезновением окисной пленки. Скорость этого процесса в значительной степени зависит от состава и концентрации раствора. Чем больше концентрация H_3PO_4 , тем медленнее этот процесс. Это может быть связано с увеличением вязкости раствора, что подтверждается замедлением спада потенциала при добавлении к раствору фосфорной кислоты глицерина (рис. 6, б).

На рис. 6, в показана кривая спада потенциала в H_3PO_4 уд. в. 1,55 с добавкой CrO_3 в количестве 1%. Как видно, время спада в этом растворе увеличивается. С увеличением концентрации CrO_3 спад потенциала все более замедляется. Следовательно, чем более концентрирован электролит по

отношению к CrO_3 , тем меньше его растворяющее действие на поверхностные окислы, и тем больше замедление второй стадии на кривой спада.

Выводы

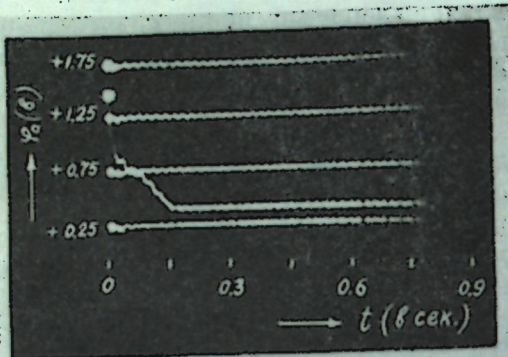
1. Методами кривых заряжения и спада потенциала с осциллографической записью впервые изучено анодное поведение меди в процессе ее электролитической полировки в растворе H_3PO_4 .

2. Показано, что в процессе электролитической полировки меди в растворе H_3PO_4 , еще до момента выделения кислорода, на поверхности анода идет последовательное образование сначала пленки закиси, а затем — окиси меди.

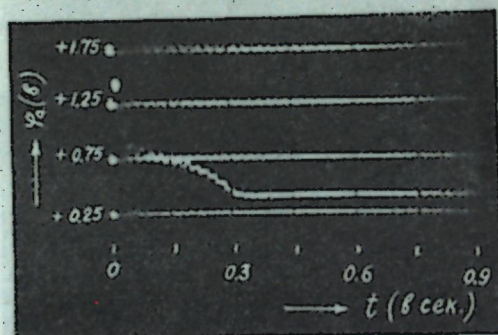
3. Электролитическая полировка меди в растворе H_3PO_4 начинается в момент образования на поверхности анода закиси меди.

ЛИТЕРАТУРА

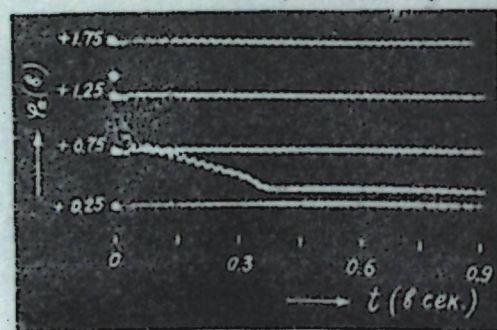
1. Фортунатов А. В. и Финкельштейн А. В. ДАН СССР, 90, 823 (1953).
2. Шиголев П. В. и Акимов Г. В. ДАН СССР, 100, 499 (1955).
3. Шиголев П. В. и Томашов Н. Д. ДАН СССР, 100, 327 (1955).
4. Ваграмян А. Т. и Попков А. П. ДАН СССР, 102, 297 (1955).
5. Nelson H. R. Physical Rev., 57, 559 (1941).
6. Hoar T. P. and Mowat A. S. Nature, 165, 64 (1950).
7. Wernick S. and Pinner R. Sheet Metal Industries, 30, 571 (1953).
8. Allen I. A. Trans. Farad. Soc., 48, 273 (1952).
9. Frisby H. Цитируется по СА, 43, 4960 (1949).
10. Finch. Proc. Third, Intern. Conference on Electrodeposition, London, 1947, p. 43.
11. Vernon W. J. Institute Metals, 65, 301 (1939).
12. Кричмар С. И., Шапунов Л. А. и Галушко В. П. ЖФХ, 20, 1452 (1956).
13. Хейфец В. Л., Федотьев Н. П. и Грилихес С. Я. ЖПХ, 29, 1822 (1956).
14. Hickling A. Trans. Farad. Soc., 41, 333 (1945).
15. Edwards I. J. Electrochem. Soc., 100, 189c (1953).
16. Gierst Lucien, Jullard Andre. J. Phys. Chem., 57, 701 (1953).
17. Dey B. B., Jogarao A., Udupa H. V. K., Sampath S. and Viswanathan R. Цитируется по СА, 48, 11961в (1954).
18. Самарцев А. Г. Оксидные покрытия на металлах, изд. АН СССР, 1944, стр. 81.
19. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутина В. П. Справочник гальваностега, Металлургиздат, 1954, стр. 143.
20. Хафизов Р. Н. Электролитическая полировка медных покрытий, кандидатская диссертация, Казань, 1957 г.
21. Данков П. Д. Изв. АН СССР, серия химическая, 5—6, 1225 (1938).



а



б



в

Рис. 6. Кривые спада анодного потенциала: а — в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55); б — в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55) с добавкой глицерина в количестве 10%; в — в растворе H_3PO_4 (уд. веса 1,55) с добавкой CrO_3 в количестве 1%.

ЯВЛЕНИЯ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПАССИВАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Н. В. Богоявленская

Всесоюзный научно-исследовательский трубный институт

Бесспорно установлено, что процесс электрополировки сопровождается сильной анодной поляризацией и появлением резких скачков потенциала анода в положительной области [1, 2, 3].

Однако еще нет единой интерпретации анодных поляризационных кривых, а часто и воспроизводимости их для одних и тех же условий.

Это, очевидно, связано с различными взглядами на механизм процесса электрополировки, а также с применением различных методик снятия поляризационных кривых.

Данное исследование [4]¹ было проведено с целью выбора электролита при разработке технологии скоростной электрополировки прецизионных труб из нержавеющей стали.

Исследованию подверглись 3 электролита:

	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	CrO ₃	Глицерин	Вода
1.	65%	15%	6%	—	14%
2.	65%	15%	6%	6%	8%
3.	60%	20%	—	—	20%

Анодная поляризация металлов в электролите № 1 изучалась многими исследователями. Результаты же были получены разные. Так, К. А. Несмеянова [5], изучая процесс электрополировки стали ЭИ-262, ни разу не наблюдала на кривых "ток — напряжение" скачка потенциала (горизонтальной площадки).

В. П. Галушко и П. М. Федаш [6], напротив, пришли к выводу, что "анодная поляризационная площадка имеется во всех без исключения случаях".

К. П. Баташев [7], изучая анодную поляризацию стального, свинцового и комбинированного (сталь — свинец) анодов при электрополировке в электролите примерно такого же состава, как электролит № 1, нашел, что анодные поляризационные кривые во всех случаях имеют два перегиба: первый соответствует началу выделения кислорода, второй — началу иного электрохимического процесса.

¹ В проведении опытов принимая участие инж. Линкин Я. Н.

Анодная поляризация металлов при электрополировке в электролитах № 2 и № 3 никем не изучалась.

Между тем изучение анодной поляризации может облегчить выбор режима электрополировки и правильно толковать сам процесс. С целью более точного объяснения анодных поляризационных кривых в данном исследовании были определены во всех трех электролитах выход по току и отражательная способность поверхности на различных участках, соответствующих различным электрохимическим процессам.

Анодная поляризация изучалась в зависимости от заданной плотности тока во времени до установления постоянного значения потенциала (ϵ_a).

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2.

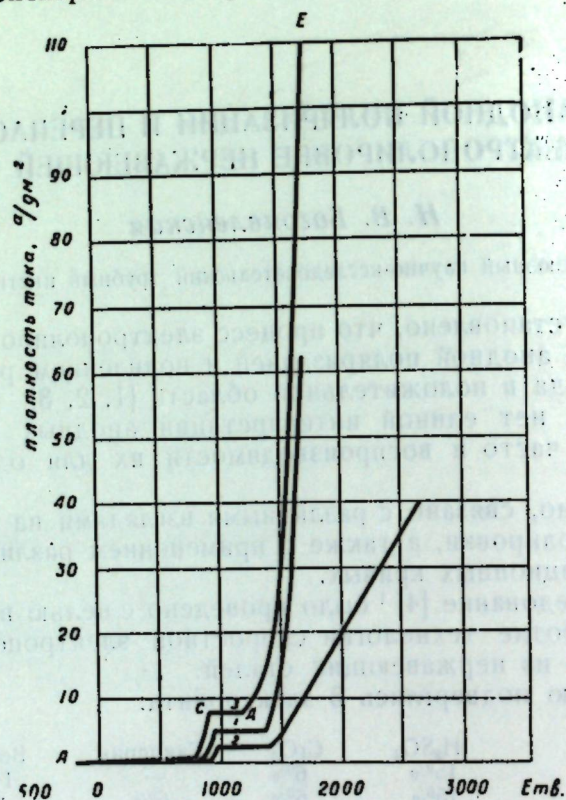
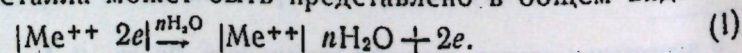


Рис. 1. Анодная поляризация в трех исследуемых электролитах.

Опыты показали, что анодные поляризационные кривые во всех трех электролитах характеризуются наличием площадок предельного тока в области очень низких плотностей тока.

Каждая анодная поляризационная кривая состоит из 3-х характерных участков, каждый из которых соответствует определенным электрохимическим процессам, протекающим на аноде.

Первый участок (АС) соответствует обычному травлению анода, поверхность которого находится в активном состоянии. Более высокий выход по току (рис. 2), чем на остальных участках кривой, незначительное газовыделение и наличие матовой шероховатости поверхности является доказательством того, что происходит активное растворение металла лишь с незначительным торможением. Анодное растворение металла может быть представлено в общем виде:



Второй участок кривой (CD) соответствует критической плотности тока, когда происходит резкое смещение потенциала в положительную сторону. Скачок потенциала составляет: для электролита № 1 — 0,42 в, для электролита № 2 — 0,49 в и для электролита № 3 — 0,33 в.

Этот участок кривой (CD) характеризуется появлением блеска на

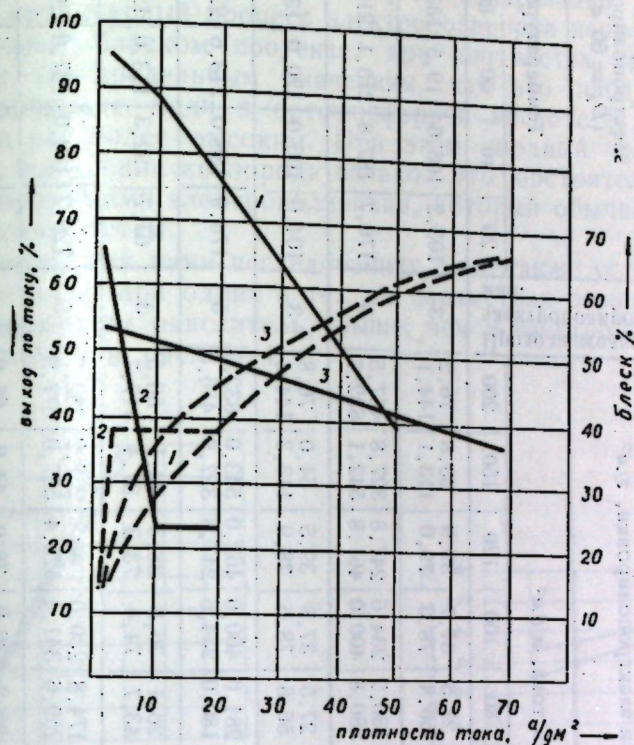


Рис. 2. Выход по току и блеск при плотностях тока, соответствующих различным участкам анодной поляризационной кривой в исследуемых электролитах.

поверхности в точке D, заметным газообразованием и понижением анодного выхода по току.

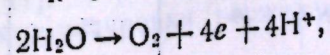
Все это дает основание утверждать, что изменение потенциала анода в положительную сторону вызвано в большей степени переходом металла из активного состояния в пассивное и в меньшей степени концентрационной поляризацией.

Согласно современным представлениям [8, 9], переход металла из активного состояния в пассивное обусловлен резким торможением анодного процесса ионизации металла вследствие образования фазовых окисных, гидроокисных, солевых пленок или адсорбционной пленки кислорода (возможно фазовых и адсорбционных одновременно).

При потенциалах анода, соответствующих данному участку кривой, возможен разряд молекулы воды и электрохимическая реакция окисления металла: $2OH^- + Me \rightarrow MeO + H_2O + 2e$.

С повышением анодной поляризации (участок DE) газообразование значительно увеличивается, выход по току металла падает, а блеск поверхности увеличивается или становится постоянным. При этом изменение потенциала незначительно.

Образование молекулярного кислорода в кислой среде может происходить вследствие разряда молекул воды [8] по реакции:



Потери в весе образцов стали марки 1X18H9T, полированных в исследуемых электролитах, в зависимости от плотности тока, температуры и продолжительности электрополировки

№ электролита	Состав электролита, % по весу	Продолжительность электрополировки, мин.	Потери в весе в зависимости от плотности тока и продолжительности электрополировки, г/м ²											Потери в весе в зависимости от температуры и времени электрополировки, г/м ² ($D_a = 60$ а/д.м ²)				
			Плотность тока, а/д.м ²											Температура, °C				
			10	20	40	60	80	100	120	150	200	Продолжительность электрополировки, мин.	20	40	60	80	100	120
I	H ₃ PO ₄ — 65 H ₂ SO ₄ — 15 CrO ₃ — 6 H ₂ O — 14	0,5	4,9	10,4	17,4	20,8	27,5	37,7	39,9	53,8	76,2	3	103,2	105,6	119,5	133,0	154,2	155,0
		1,0	11,0	18,2	32,0	45,0	56,4	78,3	79,0	113,1	144,1							
		3,0	27,4	48,1	89,2	127,3	180,2	234,6	247,8	327,8	457,5	5	176,7	187,8	213,1	219,0	239,9	253,0
1a	H ₃ PO ₄ — 60 H ₂ SO ₄ — 20 CrO ₃ — 6 H ₂ O — 14	0,5	4,9	10,5	17,5	20,9	27,5	37,8	39,5	54,0	76,8	3	104,0	106,0	120,0	133,6	155,0	156,0
		1,0	10,9	18,4	32,0	45,2	56,6	78,6	78,9	113,3	144,6							
		5,0	43,5	72,3	139,4	218,6	281,0	400,0	462,0	543,0	832,9	5	176,9	188,0	213,6	220,0	239,9	253,6
3	H ₃ PO ₄ — 60 H ₂ SO ₄ — 20 H ₂ O — 20	0,5	4,1	8,5	16,4	19,8	26,1	36,8	38,3	44,1	66,5	3	67,7	92,3	113,0	123,0	142,2	—
		1,0	8,3	24,3	31,3	49,1	43,7	74,4	73,3	87,4	117,7							
		3,0	34,0	57,6	89,3	122,9	174,8	230,0	—	267,2	382,7	5	120,7	160,0	187,0	205,0	235,6	—
3a	H ₃ PO ₄ — 65 H ₂ SO ₄ — 15 H ₂ O — 20	0,5	4,2	8,5	16,3	18,9	26,2	36,0	38,0	44,0	66,0	3	66,9	91,9	113,0	123,0	142,0	—
		1,0	8,2	24,0	31,2	49,0	43,6	74,3	73,2	87,0	118,0							
		3,0	33,8	57,0	89,0	122,3	174,0	230,0	240,0	267,0	381,5	5	120,0	159,0	186,0	205,0	235,0	—

а не вследствие разряда гидроксил-иона, как это полагают некоторые авторы [10].

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

В результате исследования анодной поляризации следует, что наиболее интенсивный процесс электрополировки нержавеющей стали с высоким блеском протекает при плотностях тока, соответствующих не предельным значениям, как это наблюдалось при электрополировке меди в ортофосфорной кислоте [1, 11, 12], а в несколько раз более высоким. При этом анодный выход по току низкий, а выделение кислорода велико. Это обстоятельство облегчает выбор режима электрополировки, который обычно проводится эмпирическим путем.

В проведенных нами исследованиях было также установлено, что потери металла, при одних и тех же параметрах режима, в электролите, содержащем окислитель, выше, чем в электролите без окислителя (табл. 1 и рис. 3—4).

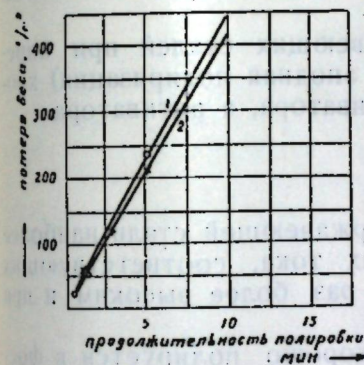


Рис. 3. Изменение потерь в весе в зависимости от продолжительности полировки ($D_a = 60$ а/д.м²; $t = 60-70^\circ$).

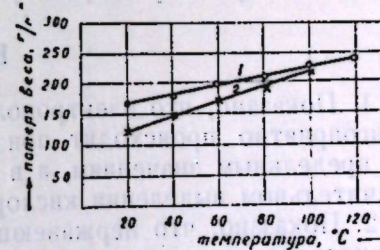


Рис. 4. Изменение потерь в весе в зависимости от температуры ($D_a = 60$ а/д.м² и $\tau = 5$ мин.).

Потери металла в фосфорносернистом электролите (№ 1 и № 1а), содержащем CrO_3 (окислитель), при всех плотностях тока и времени полировки 0,5 минут, а также в области повышенных плотностей тока от 60 а/д.м² до 200 а/д.м² и времени полировки от 0,5 до 5 минут выше, чем в фосфорносернистом электролите (№ 3 и № 3а) без добавки CrO_3 . То же самое наблюдается и при температурах от 20 до 100° (плотность тока 60 а/д.м²).

На первый взгляд полученные нами результаты противоречат ранее установившемуся мнению о том, что чем сильнее окислительная способность среды, т. е. чем положительнее окислительно-восстановительный потенциал электролита, тем более вероятным является наступление пассивного состояния металла.

Мы полагаем, что наблюдаемая в наших исследованиях пониженная коррозионная стойкость нержавеющей стали типа 1X18H9T в более окислительной среде (электролит № 1 и 1а) есть не что иное, как явление перепассивации, которое открыли наши советские ученые [13, 14, 15, 16, 17].

В процессе электрополировки нержавеющей стали в электроли-

тах № 1 и 1а имеются в наличии те же факторы, которые вызывают перепассивацию.

Электролиты на основе фосфорной (ее на 5% больше, чем в электролите № 3) и серной кислот содержат сильный окислитель — хромовый ангидрид. Процесс электрополировки сопровождается анодной поляризацией и выделением кислорода. Все эти условия привели к повышению окислительно-восстановительного потенциала среды и к понижению коррозионной стойкости. Очевидно, при данном потенциале среды окислы трехвалентного хрома (наличие которых обуславливает повышенную стойкость нержавеющей стали) переходят в легко растворимые окислы шестивалентного хрома. Это и явилось причиной повышения потерь металла.

Таким образом, в некоторых случаях, например, при электрополировке нержавеющей стали в смеси фосфорной и серной кислот при повышенных плотностях тока, добавлять сильный окислитель, как хромовый ангидрид, нет необходимости. И мнение некоторых исследователей о безусловной пользе добавки окислителя в электролиты на основе фосфорной и серной кислот является неверным.

Хромовый ангидрид в полирующем растворе при электрополировке углеродистой или низколегированной сталей, очевидно, играет роль пассиватора, так как эти стали сами по себе менее склонны к пассивированию.

В случае же электрополировки нержавеющей сталей при определенных условиях (добавка окислителя, анодная поляризация) хромовый ангидрид играет роль уже не пассиватора, а активатора.

Выводы

1. Показано, что электрополировка нержавеющей стали наиболее благоприятно происходит при плотностях тока, соответствующих не предельным значениям, а в несколько раз более высоким и при значительном выделении кислорода.

2. Показано, что нержавеющая сталь хорошо полируется в фосфорносернокислом электролите без пассивирующих компонентов и даже с лучшими показателями, чем в этом же электролите с пассивирующими добавками, что вполне согласуется с данными советских ученых о перепассивации металлов и сплавов.

3. Результаты настоящего исследования позволили в кратчайший срок реализовать фосфорносернокислый электролит без добавки хромового ангидрида в массовом производстве прецизионных труб из нержавеющей сталей для атомной электростанции и других атомных установок.

Применение этого электролита дало возможность интенсифицировать процесс электрополировки, сконструировать и внедрить высокопроизводительные установки для электрополировки внутренней и наружной поверхностей труб, оздоровить рабочую атмосферу в цехах и сэкономить сотни тысяч рублей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов. Машгиз, 1947 г.
2. Попилов Л. Я. Технология электрополирования металлов. Машгиз, 1953 г.
3. Ваграмян А. Т. и Понков А. П. ДАН СССР, 102, 297 (1955).
4. Богоявленская Н. В. Диссертация, 1955 г.
5. Несмеянова К. А. Труды ЦНИИТМАШ, книга II, Машгиз, 1948, стр. 139.
6. Галушко В. П. и Федаш П. М. Новые методы электрической обработки материалов, Сборник докладов на Ленинградской конференции по электрическим методам обработки материалов, Машгиз, 1955 г., стр. 66.

7. Баташев К. П. Труды Ленинградского политехнического института, 1953 г., 6, стр. 121.
8. Фрумкин А. Н., Богоцкий В. С., Иофа З. А. и Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Московского университета, 1952 г., стр. 255.
9. Томашов Н. Д. ДАН СССР, 88, 705 (1952); ДАН СССР, 88, 1023 (1953).
10. ШигOLEV П. В. и Томашов Н. Д. ДАН СССР, 100, 327 (1955).
11. Jacquet P. Nature, 135, 1076 (1935); Trans. Electrochem. Soc., 69, 629 (1936).
12. Дмитриев В. А. ЖПХ, 27, 891 (1954).
13. Куртенов М. М., Акимов Г. В. ДАН СССР, 87, 93 (1952).
14. Батраков В. П. и Акимов Г. В. ДАН СССР, 89, 321 (1953).
15. Куртенов М. М., Акимов Г. В. и Бардиж Н. Н. ДАН СССР, 87, 625 (1952).
16. Томашов Н. Д. и Чернова Г. П. ДАН СССР, 98, 435 (1954).
17. Томашов Н. Д. ДАН СССР, 88, 1023 (1953).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ ПО КРИВЫМ ПОТЕНЦИАЛ—ВРЕМЯ

В. П. Галушко, П. М. Федаш, Е. Я. Байбарова

Днепропетровский университет

Многие авторы [1, 2, 3 и др.] нашли, что максимальный блеск и сглаживание медного электрода происходит при величине плотности тока, соответствующей предельной. Снимая поляризационные кривые и определяя предельную плотность тока, можно определить режим электрополировки для этого металла. Гораздо более сложной является электрополировка железа и его сплавов. Сложность эта обусловлена как природой самого металла, так и сложным составом электролита для электрополировки стали.

К. П. Баташев, применяя метод поляризационных кривых, нашел [4], что на вольтамперной кривой для анода из стали У-10 имеются три ступени, разделенные двумя участками для предельных токов. Автор считает, что оптимальный блеск и сглаживание стального анода имеют место при потенциале, отвечающем второму перегибу для предельного тока, в то время как на первом горизонтальном участке наблюдается явление пассивности.

Однако, сложность происходящего процесса, наличие в электролите для полировки такого сильного пассиватора, как CrO_3 , бурное выделение кислорода — все это очень затрудняет воспроизведение поляризационных кривых в таком виде, в каком они были получены К. П. Баташевым.

Так, К. А. Несмеянова [5] при изучении поляризационных кривых вообще не обнаружила скачка потенциала при постоянной плотности тока. Первый скачок потенциала для черных металлов происходит при низких плотностях тока, а при применении в электролите CrO_3 плотность тока еще более снижается. Полировка же металла происходит при более высоких плотностях тока. Не уловив скачка потенциала, К. А. Несмеянова пришла к ошибочному выводу о механизме сглаживания поверхности при электрополировке, предположив, что для осуществления электрополировки вовсе не обязательно наличие приэлектродной пленки.

Трудная воспроизводимость поляризационных кривых и особенно второго скачка потенциала на вольтамперной кривой заставили обратиться к другому методу получения $i - \varphi$ -кривых. Таким методом является построение кривых плотность тока — потенциал на основании

серии кривых потенциал — время, полученных при различных постоянных плотностях тока.

Время для установления стационарного состояния не является одинаковым для различных плотностей тока, поэтому $i - \varphi$ -кривые иногда трудно воспроизводимы. Кроме того, иногда имеют место нестационарные и периодические процессы.

Поэтому применение метода снятия кривых потенциал — время представляет интерес.

Экспериментальная часть

Потенциал анода измерялся обычным компенсационным методом. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Для поддержания постоянства силы тока в цепь ячейки подключалось сопротивление порядка 1000 ом. Электролиз проводился в сосуде емкостью 0,5 литра. Поверхность исследуемого анода равнялась 0,5 см² и оставалась всегда постоянной. Катодом служил свинцовый электрод с поверхностью в 100—200 раз большей поверхности анода.

Измерения потенциала производились через определенные равные промежутки времени (1 мин.). Электролит для полировки железа имел следующий состав:

H ₃ PO ₄ (уд. в. 1,6)	— 820 г на 1000 г раствора
H ₂ SO ₄ (уд. в. 1,82)	— 120 г на 1000 г раствора
CrO ₃	— 60 г на 1000 г раствора

Методика приготовления: так как хромовый ангидрид не растворяется в фосфорной и плохо растворяется в серной кислоте, то для электролита бралась фосфорная кислота удельного веса 1,7, а в том количестве воды, которое необходимо для разбавления фосфорной кислоты до удельного веса 1,6 (примерно 150 см³), растворяли CrO₃; затем приготавливалась смесь серной и фосфорной кислот, охлаждалась и смешивалась с водным раствором CrO₃. Электролит очень устойчив во времени, CrO₃ в осадок не выпадает.

Электрополировка меди и ее сплавов довольно хорошо изучена, и представляло интерес проследить за изменением потенциала медного электрода во времени при разных плотностях тока для сравнения полученных кривых с аналогичными кривыми, снятыми на железе.

Известно, что наиболее сглаженная и блестящая поверхность получается, если полировку меди производить при величине силы тока и напряжения, соответствующих предельному току.

Были сняты кривые потенциал — время при плотностях тока ниже предельной, предельной и выше предельной. Электролиз проводился в электролите — фосфорная кислота уд. веса 1,5 при температуре, равной 18° С.

Как видно из хода кривых (рис. 1), потенциал анода при плотности тока, ниже предельной (10, 13, 14 та/см²), остается почти постоянным: (0,4—0,5 в) на протяжении всего времени измерения. Здесь происходит один процесс — растворение меди. Поверхность меди после электролиза оказалась травленной, что согласуется с литературными данными [1, 2, 6]. При плотности тока, выше предельной (24, 30, 34 та/см²), $\varphi - t$ -кривые имеют следующий характер: через 2—3 минуты после начала опыта происходит резкий скачок потенциала до значения 1,8—1,9 в и начинает выделяться кислород. В этом случае, вначале происходит растворение меди, затем к нему присоединяется процесс выделения кислорода. Скачок потенциала при меньшей плотности тока (24 та/см²) наступает через более продолжительный

промежуток времени, чем при большей. Поверхность меди была полированной, но оставались следы от выделившегося газа.

Совершенно другой характер имеют кривые потенциал — время, соответствующие предельной плотности тока (20, 21,5 та/см²).

Потенциал во все время измерений не оставался постоянным. Колебания потенциала совершались периодически, но там, где это не

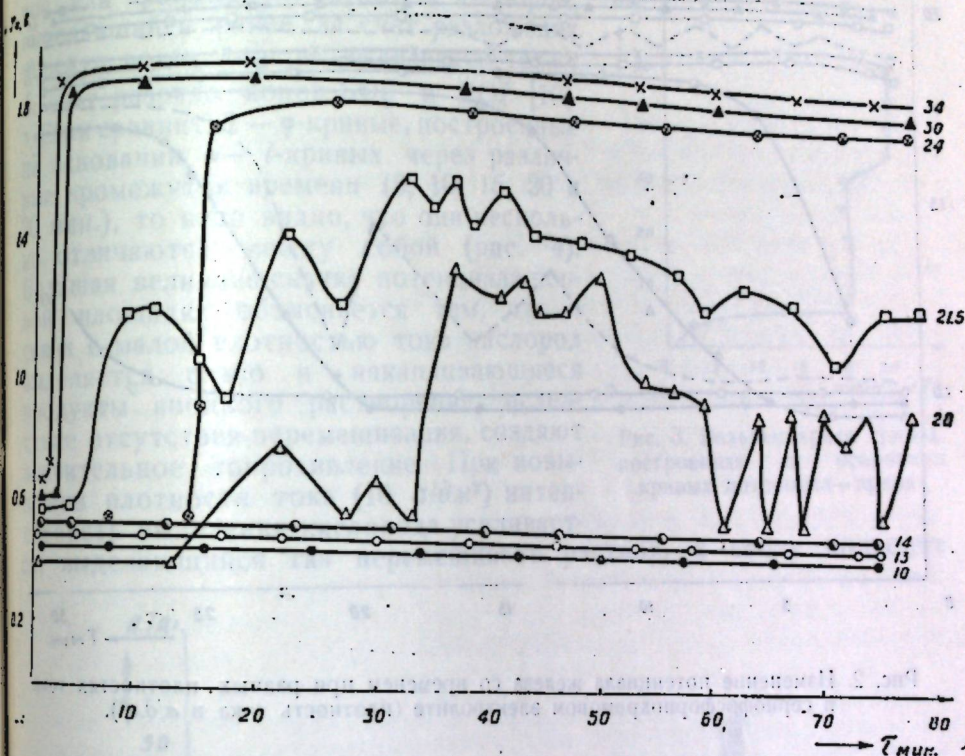


Рис. 1. Изменение потенциала меди со временем при разных плотностях тока (плотность тока в та/см²).

показано на кривой, их просто трудно было уловить. Величина скачка потенциала равна примерно 0,4 в. Это согласуется с литературными данными о том, что электрополировка меди идет при наличии осцилляционного процесса [7]. Поверхность меди после опыта была хорошо отполирована.

В случае железа было найдено, что максимальное сглаживание достигается при следующих условиях: плотность тока 30—40 а/дм²; время 5 мин.; температура 75° С; сернофосфорнохромовый электролит.

Так как известно, что полировка железа идет при плотностях тока более высоких, чем плотность тока, соответствующая площадке пассивации на кривой, то именно на эти значения и обращалось внимание.

При малых плотностях тока при погружении образца в электролит в начале опыта выделение газа не наблюдалось — шел процесс растворения железа (рис. 2). С течением времени потенциал становился все более и более положительным, пока, наконец, не был достигнут потенциал выделения кислорода. Чем меньше заданная плотность тока, тем больше времени нужно для достижения потенциала выделения кислорода (рис. 2).

При снятии кривых для высоких плотностей тока, сразу же при

погружении образца в электролит начинает выделяться кислород и потенциал остается постоянным в течение всего опыта. При плотности тока 40 а/дм^2 потенциал остается постоянным и равным 2 в . При плотности тока 45 а/дм^2 потенциал анода в течение всего опыта

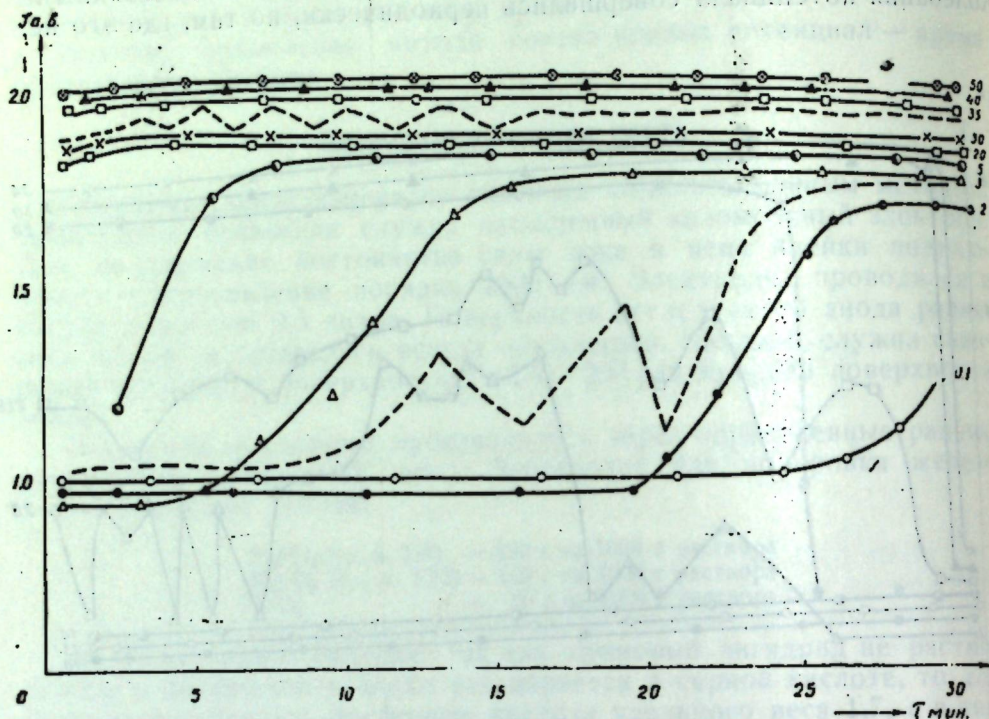


Рис. 2. Изменение потенциала железа со временем при разных плотностях тока в сернофосфорнохромовом электролите (плотность тока в а/дм^2).

периодически менялся. Период колебаний около 5 сек. Величина изменения потенциала $0,12 \text{ в}$. Для плотности тока 50 а/дм^2 колебания слабо выражены. Это явление аналогично колебаниям потенциала медного анода при плотностях тока, соответствующих полировке.

Обсуждение результатов

На основании полученных $\varphi-t$ -кривых могут быть построены кривые зависимости плотности тока от потенциала анода, измеренного через различные промежутки времени от начала опыта и прослежено, как меняется потенциал анода в зависимости от различных плотностей тока.

На рис. 3 нанесена $i-\varphi$ -кривая, построенная на основании $\varphi-t$ -кривых через 10 минут от начала опыта.

Первый подъем ($1,1 \text{ в}$) при наложении малых токов соответствует процессу растворения железного электрода.

К. П. Баташев считает, что второй подъем на кривой ($1,8-1,9 \text{ в}$) обусловлен процессом выделения кислорода, который получается за счет разряда ионов гидроксила. Но в кислых растворах количество ионов гидроксила очень мало и, по всей вероятности, кислород выделяется за счет разряда молекул воды. В работах П. П. Турова [9] показано, что напряжение разложения растворов кислот и щелочей при высоких плотностях тока возрастает и становится равным напряжению разложения растворов нейтральных солей. П. П. Туров уста-

новил, что из кислых растворов кислород на аноде выделяется при одном потенциале, который он относит за счет разложения молекул воды.

Третий подъем на $i-\varphi$ -кривой показывает, что начался новый процесс. Поляризационная площадка перед подъемом соответствует предельной плотности тока для данного процесса разряда молекул воды. Возможно, что в случае, отвечающем второму участку предельного тока, могут разряжаться анионы серной или фосфорной кислот и кислород, выделявшийся ранее за счет разложения молекул воды, теперь выделяется также за счет разряда ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} [10].

Если сравнить $i-\varphi$ -кривые, построенные на основании $\varphi-t$ -кривых через различные промежутки времени (5, 10, 15, 20 и 30 мин.), то ясно видно, что они несколько отличаются между собой (рис. 4). Большая величина скачка потенциала первой площадки объясняется тем, что в связи с малой плотностью тока кислород выделяется слабо и накапливающиеся продукты анодного растворения, вследствие отсутствия перемешивания, создают значительное сопротивление. При повышении плотности тока (10 а/дм^2) интенсивность выделения кислорода усиливается, выделяющийся газ перемешивает раствор, к аноду подходят

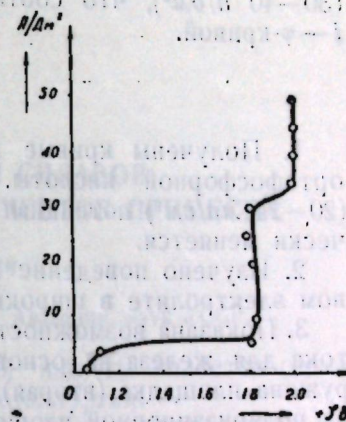


Рис. 3. Вольтамперная кривая, построенная на основании кривых потенциал-время.

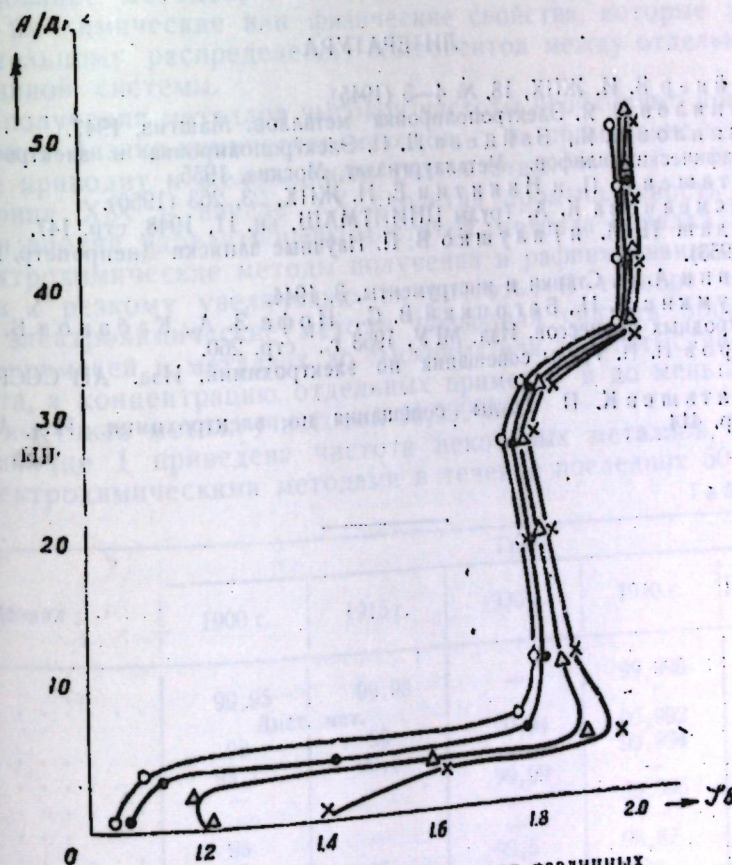


Рис. 4. Вольтамперные кривые для различных промежутков времени.

свежие слои электролита, не обогащенные продуктами анодного растворения.

Таким образом, изучение анодного поведения железа при различных плотностях тока показало, что при малых плотностях тока (0,1; 2; 3; 5; 10; 20; 25 a/дм^2) полировка не идет; сглаживание и блеск поверхности достигаются только при высоких плотностях тока (30—40 a/дм^2), что соответствует площадке предельного тока на i — ϕ -кривой.

Выводы

1. Получены кривые потенциал — время для меди в растворе ортофосфорной кислоты. В области предельной плотности тока (20—24 ма/см^2) потенциал меди не остается постоянным; а периодически меняется.

2. Изучено поведение железного анода в сернофосфорнохромовом электролите в широких интервалах плотностей тока.

3. Показана возможность получения кривой потенциал — плотность тока для железа на основании ϕ — t -кривых. На i — ϕ -кривой обнаружена площадка (вторая) для предельного тока, которая аналогична поляризационной площадке на кривых, полученных К. П. Баташевым.

4. Предельная плотность тока на второй площадке i — ϕ -кривой (35 a/дм^2) соответствует плотности тока полировки для железа, что согласуется с предположением К. П. Баташева о том, что полировка сталей и железа идет при потенциале, отвечающем второму участку для предельного тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И. ЖПХ, 18, № 4—5 (1945).
2. Попилов Л. Я. Электрополировка металлов. Машгиз, 1947.
3. Попилов Л. Я., Зайцева Л. П. Электрополировка и электротравление металлографических шлифов. Металлургиздат, Москва, 1955.
4. Баташев К. П. и Никитин Е. Н. ЖПХ, 23, 263 (1950).
5. Несмеянова К. А. Труды ЦНИИТМАШ, кн. 11, 1948, стр. 147.
6. Федаш П. М. и Галушко В. П. Научные записки Днепротр. гос. ун-та, 43, 127 (1953).
7. Левин А. И. Станки и инструменты, 3, 1944.
8. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1953 г., стр. 260.
9. Туров П. П. Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953 г., стр. 86.
10. Баташев К. П. Труды совещания по электрохимии. Изд. АН СССР 1953 г., стр. 414.

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВОВ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ПРИМЕСЕЙ

Д. П. Зосимович

Институт общей и неорганической химии Академии наук УССР

Получение металлов и сплавов высокой чистоты является одной из очень важных проблем современной металлургии.

Наличие в металлах небольших количеств примесей других металлов и неметаллов очень сильно изменяет их свойства, в связи с чем они не могут быть применены в аппаратах и установках современной техники.

Современные методы разделения веществ и элементов достаточно сложны. Для их успешного получения в чистом виде необходимо использование методов, в которых в максимальной степени различаются их химические или физические свойства, которые приводят к желательному распределению компонентов между отдельными фазами данной системы.

Для получения металлов высокой чистоты необходимо применение нескольких физико-химических методов, т. к. применение одного метода не приводит к желательным результатам.

В конце XIX и начале XX столетия промышленность и техника были вполне удовлетворены чистотой металла порядка 98—99%.

Электрохимические методы получения и рафинирования металлов привели к резкому увеличению их чистоты. В течение последних 50 лет электрохимические методы позволили снизить общее количество примесей в металлах до тысячных или десятитысячных долей процента, а концентрацию отдельных примесей и до меньших величин, и получить металл чистотой 99,999%.

В таблице 1 приведена чистота некоторых металлов, полученных электрохимическими методами в течение последних 50 лет.

Таблица 1

Металл	Годы				
	1900 г.	1915 г.	1930 г.	1940 г.	1950—1955 г.
Медь	99,95 Дист. мет.	99,93	—	99,995	99,995
Цинк	98	99	99,94	99,992	99,9996
Свинец	98,7	99,8	99,99	99,994	99,9999
Серебро	—	—	—	99,995	99,999
Железо	—	—	—	—	99,99
Никель	98	—	99,5	99,87	99,996
Кадмий	90	—	98	—	99,9
Хром, эл.	—	—	—	—	—

При электрохимическом методе рафинирования металлов по существующей теоретической схеме

Анод
примеси
шлам

Электролит

Катод
чистый металл

на аноде должны оставаться примеси металлов более электроположительных, чем основной металл, а растворяться будут основной металл и более электроотрицательные примеси; на катоде должен выделяться только основной более электроположительный металл, а более электроотрицательные примеси должны оставаться в электролите.

Однако такая теоретическая схема при существующих технологических процессах никогда не наблюдается при рафинировании. Так, например, в катодную медь попадают из анода примеси как более электроотрицательных, так и более электроположительных, по отношению к меди, металлов. Процент рафинирования для одних металлов велик, для других он мал [1] (табл. 2).

Таблица 2

Компоненты, составляющие металл	Анод	Катод	% рафинирования
1. Медь	99,55	99,9	—
2. Свинец	0,0084	0,001	88
3. Мышьяк	0,00232	0,0007	70
4. Сурьма и олово	0,0049	0,0023	53
5. Железо	0,013	0,0075	50
6. Алюминий	0,0083	0,001	90
7. Никель	0,045	0,0055	88
8. Серебро	0,1306	0,0023	98
9. Золото	0,0101	0,0002	98
10. Цинк	0,014	0,0002	97
11. Селен—теллур	0,0023	нет	100
12. Висмут	следы	нет	—
13. Сера	0,005	0,002	50

Из таблицы 2 видно, что при рафинировании черной меди, содержащей 0,13% серебра и 0,01% золота, катодная медь содержит 0,0023% серебра и 0,0002% золота.

В литературе практически отсутствуют исследования, которые объяснили бы механизм попадания более электроположительных примесей в катодный металл. И. Б. Плетнева, Т. В. Глоба и Г. С. Рожавский [2] изучали причины попадания примесей серебра и золота в медь при ее рафинировании с применением метода меченых атомов. Эти исследования показали, что попадание серебра в катодную медь объясняется электрохимическим разрядом ионов серебра на катоде, которые находятся в электролите вследствие некоторой растворимости соединений серебра. Показано, что золото практически на 100% переходит в анодный шлак, независимо от условий электролиза. Загрязнение катодной меди золотом объясняется механическим попаданием золота на катод вместе со шламом, находящимся в электролите во взвешенном состоянии.

При рафинировании кадмия, свинца, цинка и других металлов катодный металл также всегда загрязнен примесями других более электроположительных металлов, находящихся в аноде.

Разработка методов получения металлов высокой чистоты не может

быть правильно решена без всестороннего исследования анодных процессов. В данном сообщении будут рассмотрены некоторые процессы, протекающие на поверхности электрода при его анодной поляризации при различных плотностях тока.

В связи с тем, что анод, подвергающийся растворению, обычно представляет собой сплав, рассмотрим некоторые основные положения зависимости потенциала сплава от его состава.

Классические исследования Н. А. Пушина [3], посвященные изучению потенциалов сплавов в зависимости от их состава, а также исследования ряда других авторов [4, 5, 6, 7 и др.], которые изучали потенциалы сплавов в водных растворах и в расплавленных солях при высоких температурах, позволили установить ряд закономерностей.

Этими исследованиями было установлено, что диаграмма потенциал сплава — состав зависит от диаграммы состояния, какую образует данная пара металлов, будут ли это твердые растворы, эвтектики или интерметаллические соединения.

Было установлено, что каждому составу сплава соответствует определенное значение величины потенциала.

В связи с тем, что каждому значению состава сплава соответствуют определенная величина потенциала, то естественно, что увеличение или уменьшение величины потенциала сплава приводит к некоторому изменению равновесного состояния для данной системы. При увеличении анодной поляризации из сплава будет происходить удаление более электроотрицательного компонента до тех пор, пока на поверхности металла не будет получен сплав, соответствующий заданной величине поляризации. По мере удаления из сплава более электроотрицательного компонента состав сплава будет изменяться и на поверхности будет происходить перестройка кристаллической решетки и образование новой, соответствующей данным термодинамическим условиям. При достижении величины поляризации, соответствующей определенному составу сплава, сила тока уменьшится до нуля и наступит состояние равновесия.

Г. В. Акимов [8] и М. М. Кефелли [9] рентгенографическими исследованиями показали, что при медленном удалении из Е-латуни цинка наблюдается постепенное изменение состава сплава и одновременное изменение его структуры. Так из Е-латуни постепенно образуется γ -латунь, затем β - и наконец α -латунь. В конечном результате при полном удалении из сплава цинка остается скелет, состоящий из рыхлой меди.

Г. Г. Уразов, М. М. Кефелли и С. Л. Лельчук [10], исследуя структуру никель-алюминиевых скелетных катализаторов, показали, что при удалении из сплава никеля структура оставшегося сплава также постепенно изменяется, пока не остается скелетная структура, соответствующая никелю.

Наши исследования [11, 12] по образованию поверхностных сплавов показали, что в зависимости от величины поляризации на катоде можно получить поверхностные сплавы как с малым содержанием более электроотрицательного компонента, так и с большим. При низких температурах этот процесс протекает очень медленно, при более высоких — относительно быстрее.

Образование сплавов определенного состава было подтверждено рентгенографическими исследованиями [13, 14]. Если подвергать сплав $Zn - Cu$ с большим содержанием цинка анодной поляризации при очень малом изменении потенциала, то на поверхности электрода можно получить сплав с меньшим содержанием цинка и соответствующей этому составу кристаллической структурой.

На одном и том же электроде можно произвести как катодное образование сплава, так и обратный процесс анодного удаления более электроотрицательного компонента. На поверхности медного электрода при катодной поляризации был получен сплав, соответствующий γ -латуни серебристого цвета. Половина этого электрода была дальше подвергнута анодной поляризации до потенциала, соответствующего образованию α -латуни желтого цвета, которая и была получена на электроде (рис. 1). Эти исследования показали, что поверхность электрода чрезвычайно легко подвергается изменению.

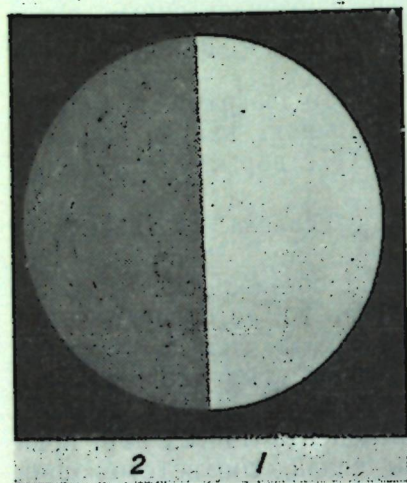


Рис. 1. Изменение состава сплава при изменении потенциала: 1 — серебристый сплав γ -латуни; 2 — желтая α -латунь получена при 100 мВ из серебристой γ -латуни.

В зависимости от условий и величины поляризации на ней может происходить перестройка кристаллической решетки и образование новой.

Поверхностный слой металла или сплава не является стабильным, он подвижен и легко изменяется под действием внешних факторов как химических, так и электрохимических.

При анодной поляризации сплава удаление с его поверхности более электроотрицательных компонентов протекает в поверхностном слое сплава, толщина которого зависит от физико-химических свойств сплава.

Из более глубоких слоев сплава растворение неблагородного компонента протекает конечно очень медленно, так как коэффициент диффузии металлов в твердом состоянии при 20° очень мал и равен примерно $6 \cdot 10^{-11}$ см²/сутки для одних металлов и может уменьшаться до 10^{-20} см²/сутки для других.

Процесс удаления более электроотрицательного компонента из сплава в твердом состоянии протекает в области остаточных токов.

Обычную диаграмму потенциал — состав можно представить в следующем виде. Если экстраполировать значение величин потенциалов на ось абсцисс, то мы получим совмещенное значение величин потенциалов и составов сплавов, как это показано на рис. 2, для соответствующих систем. Для некоторых диаграмм, естественно, будет наблюдаться разрыв непрерывности, например Zn — Cu, Cd — Cu, Zn — Ag и т. д.

Процессы, протекающие при анодном растворении сплавов, зависят от величины поляризации анода, соответствующей ей плотности тока и состава сплава. При малой анодной поляризации сплавов, содержащих значительные количества обоих компонентов (кадмия и меди) это показано на рис. 2. При анодном растворении кадмия потенциал растворения меди достигнут не будет. При данной величине поляризации α будет достигнуто только значение потенциала, соответствующее сплаву кадмия с медью, содержащему меньшее количество кадмия и большее — меди. До значения этого потенциала кадмий будет переходить в раствор, а остальная часть сплава будет переходить в скелетную структуру или выпадать в шлам. Аналогичная картина будет наблюдаться и для многих других сплавов.

При значительной величине анодной поляризации можно достигнуть значения потенциала растворения и второго компонента, например, как это наблюдается при электрохимическом рафинировании

никеля, содержащего медь. Благодаря большой анодной поляризации и меди [15].

Анодное растворение латуни, бронзы и других сплавов в растворах комплексных соединений протекает также при очень большой поляризации, при которой происходит одновременное растворение обоих компонентов, входящих в сплав. Такой метод обычно применяется при электрохимическом получении сплавов [16, 17].

Совершенно по иному будет происходить анодное растворение сплавов, содержащих очень малые количества других компонентов. В этом случае получить сплошную скелетную структуру, состоящую из более положительного компонента, конечно, не представляется возможным.

Растворение сплавов, содержащих очень малые количества примесей других компонентов, будет зависеть от структуры такого сплава, величины поляризации анода и свойств компонентов примесей.

Примеси в металле могут быть распределены как равномерно, так и неравномерно. Количественные исследования распределения элементов в сплавах показали, что в микрообъемах сплава содержание элемента-примеси может существенно отличаться от средней концентрации его в сплаве. Неоднородное распределение элементов примесей было обнаружено соответствующими исследованиями [18, 19, 20, 21].

С. Г. Кишкин, С. З. Бокштейн, Л. М. Мороз и Г. И. Гудкова [22, 23] при изучении методом автордиографии показали неравномерное распределение элементов-примесей в металлических сплавах. Неоднородный состав сплава наблюдается не только в сложных, но и в простых (бинарных) системах, причем неоднородное распределение элемента в сплаве наблюдается уже при незначительной концентрации примеси (меньше 0,01%). Неравномерное распределение элементов наблюдается в пределах одной фазы, отдельного кристалла, вдоль границы зерен. Было показано, что молибден, ниобий, цирконий, олово обогащают пограничные области в кристаллах никеля или междендритные участки, вольфрам располагается преимущественно в осях дендритов, а железо, наоборот, распределяется в объеме зерна.

Примеси серы, фосфора, сурьмы и др. располагаются главным образом, по границам зерен и в междендритных участках.

В некоторых случаях длительный диффузионный отжиг приводит к скоплению примесей по границам зерен (напр. фосфора).

При наличии примесей в металле В. Д. Кузнецов [24] следующим образом описывает структуру такого металла: если допустить, что в одну сторону от постороннего атома выведены из нормального положения только четыре атома, то достаточно одного постороннего атома на 728 атомов основного вещества, т. е. достаточно 0,14% примеси, чтобы при равномерном распределении примеси в кристалле сильно исказить его решетку и тем самым изменить физические свойства кристалла.

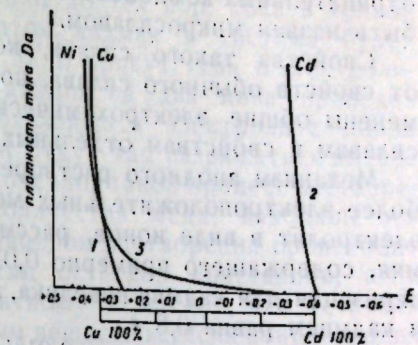


Рис. 2. Совмещенное значение, состава сплавов и их потенциалов и величина анодной поляризации металлов: 1 — анодная поляризационная кривая для меди; 2 — анодная поляризационная кривая для кадмия; 3 — анодная поляризационная кривая для никеля.

Мы считаем, что участок металла, в котором атом более электроположительного компонента окружен 100—225 атомами более электроотрицательных компонентов, в какой-то степени приближения может быть назван микросплавом.

Свойства такого сплава, конечно, будут несколько отличаться от свойств обычного сплава, но для такого сплава могут быть применены общие электрохимические закономерности, относящиеся к сплавам и свойствам отдельных компонентов.

Механизм анодного растворения металла, содержащего примеси более электроположительных металлов, и переход этих примесей в электролит в виде ионов, рассмотрим на примере растворения кадмия, содержащего примерно 0,01% меди. Как известно, анодная поляризация для кадмия невелика, а разность потенциалов между медью и кадмием равна 0,8 в.

При наличии в кадмии 0,01% меди на один атом меди будет приходиться около 10 000 атомов кадмия. В этом случае атом меди будет находиться в центре куба, в котором 11 атомов кадмия будут расположены в направлении основных осей куба.

При анодной поляризации такого металла наиболее легкое растворение кадмия будет происходить в участках, наиболее удаленных от атомов меди, так как все сплавы меди будут иметь более положительное значение потенциала по сравнению с кадмием, и при поляризации, соответствующей растворению кадмия, растворяться не могут. Растворение кадмия, окружающего медь, будет продолжаться до тех пор, пока на аноде не будет освобожден микросплав, содержащий на 1 атом меди примерно 100—200 атомов кадмия. Механизм образования такого микросплава представлен на рис. 3.

Для образования такого сплава из анода должны раствориться окружающие медь остальные 9800 атомов кадмия. Если сплав такого состава отделится от анода, то в электролите он будет представлять

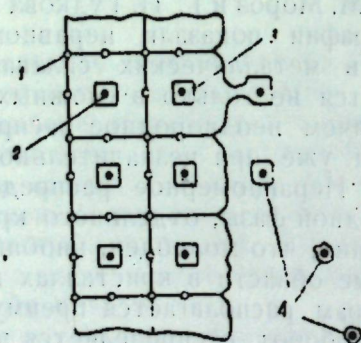


Рис. 3. Схема анодного растворения металла, содержащего малое количество более электроположительных примесей:

1 — атомы основного рафинируемого металла; 2 — атомы примеси, находящиеся в центре куба, состоящего из 10 000 атомов; 3 — область, занятая микросплавом; 4 — микросплав в электролите.

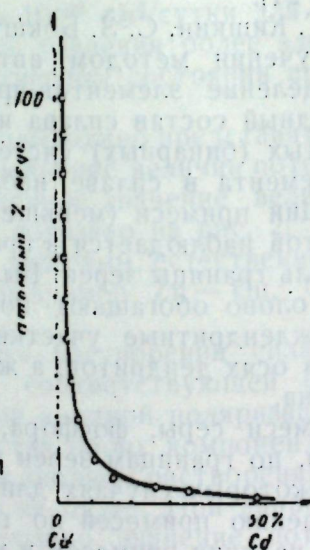


Рис. 4. Изменение концентрации меди при ее растворении.

высокодисперсную систему размеров не очень большой молекулы, которая будет находиться во взвешенном состоянии в электролите. Такой сплав будет подвергаться коррозионному разрушению в результате работы гальванического элемента.

Уменьшение концентрации кадмия в сплаве при его растворении будет происходить по закону гиперболы до тех пор, пока в сплаве останется один атом меди и один атом кадмия и система будет представлять собой 50% сплав (рис. 4). В присутствии в электролите кислоты и кислорода разделение атомов на два иона приведет к полному разрушению сплава и появлению в электролите ионов меди. При переносе их к катоду они будут там разряжаться вместе с кадмием и будут его загрязнять. Конечно, такой процесс растворения анода протекает не для всего количества меди, находящегося в рафинируемом металле, так как при анодном растворении происходит образование и более крупных частиц остатков кристаллов, если растворение идет по межкристаллитному веществу, или остатков кристаллов вместе с межкристаллитным веществом, если концентрация примеси больше в участках между кристаллами. В этом случае частицы шлама, отделяясь от анода, также уносят с собой медь.

Как показали наши исследования, отдельные более крупные частицы анодного шлама, какие увлекаются прианодным слоем электролита при рафинировании, хорошо видны невооруженным глазом. Часть анодного шлама удерживается на поверхности анода и легко снимается с него при очистке.

Во всяком случае, крупных частиц, оставшихся на поверхности анода или отделяющихся с них и увлекающих с собой медь, образуется примерно в 40—48 раз больше, чем мелких размером частиц микросплава, так как только около 2—3% меди, находящейся в анодном сплаве, попадает в катодную медь. В связи с тем, что количество этих примесей значительно превышает те нормы, которые позволяют отнести рафинируемый металл к металлам высокой чистоты, заставило нас пересмотреть некоторые анодные процессы с тем, чтобы обеспечить получение на катоде металла высокой чистоты.

Конечно, если в системе микросплава будет находиться атом еще более электроположительного металла, например, золота или серебра, то, естественно, в электролит вначале будет переходить кадмий, а затем медь; растворение в этом случае будет происходить до тех пор, пока не останется микросплав такого состава, для растворения которого окислительно-восстановительный потенциал среды будет недостаточен. Такая частица, обладая положительным зарядом, будет увлекаться электролитом вдоль анода и катодорететически переносится к катоду. При разряде на катоде выделяемый металл будет загрязняться этими примесями.

В связи с тем, что примеси серы, кислорода, азота и др. в основном распределяются по границам зерен, то естественно, что их концентрация в местах стыков нескольких зерен будет значительно больше, чем по границам зерен. При анодном растворении такого металла, в связи с небольшой величиной окислительно-восстановительного потенциала сернистых соединений металлов, в местах стыков будет наблюдаться образование углублений.

При значительном содержании серы в металле (0,2—0,3%) при анодном растворении возможно выпадение отдельных кристаллов в шлам; количество которых может достигнуть до 50% от растворяемого металла.

При специальном методе приготовления и обработке никелевых анодов в них вводят небольшие количества серы и кислорода, что приводит к очень равномерному растворению.

При электрохимическом растворении металла на аноде происходит образование более концентрированного раствора, который, стекая вниз электролизера, иногда приводит к расслоению электролита [25].

Начатые нами исследования гидродинамики анодного процесса показали, что при анодной поляризации металла и его растворении образующийся более концентрированный раствор стекает вдоль поверхности анода, не смешиваясь с основной массой электролита.

При установившемся процессе наиболее концентрированный слой, движущийся у самого анода, стекает с конца электрода. Вдоль электрода наблюдается ламинарное течение электролита, который стекает несколькими параллельными слоями, как это хорошо видно на рис. 5, и собирается на дне электролизера. Если анод изогнуть,

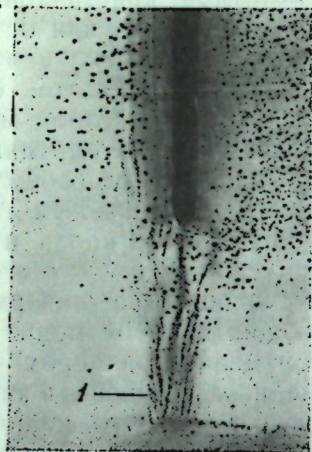


Рис. 5. Гидродинамика анодного процесса. Вертикальное расположение анода. Катод находится влево от анода. 1 — концентрированный раствор электролита, стекающий с анода.



Рис. 6. Гидродинамика анодного процесса. Катод расположен влево от анода.

то гидродинамика резко изменяется. В том случае, если катод находится со стороны анода, направленного вверх равномерного стекания электролита вдоль электрода не наблюдается, а происходит довольно сложное его движение

с резким изгибом к концу электрода, с которого стекает концентрированный слой, как это видно из рисунка 6. Если катод находится со стороны анода, направленный вниз концентрационный поток скользит по вертикальной части анода, а затем по очень небольшому отрезку вдоль изогнутой части и резко опускается вниз. Вдоль всей остальной части электрода происходит его растворение, однако концентрированного потока электролита не образуется. Электролит стекает очень тонкими потоками турбулентного типа как с поверхности, так и с конца электрода (рис. 7). В связи с вышеизложенным, при измерении потенциалов растворяющегося анода необходимо учитывать концентрацию электролита в прианодном слое.

Слой электролита, стекающий с вертикально висящего анода, содержит все

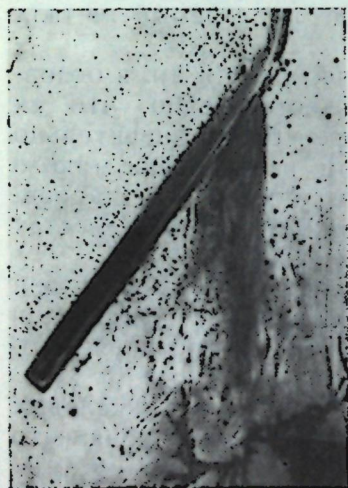


Рис. 7. Гидродинамика анодного процесса. Катод расположен вправо от анода.

примеси, которые растворяются на аноде, как более электроотрицательных, так и более электроположительных металлов. Микросплав и более крупные частицы анодного шлама, отделяясь от анода, увлекаются стекающим электролитом и вместе с ним попадают на дно электролизера. В связи с тем, что растворение молекул микросплава в концентрированном электролите происходит медленно, а диффузия ионов в значительной степени затруднена благодаря большой вязкости электролита, создаются благоприятные условия, которые способствуют собиранию всех примесей в анодном пространстве на дне электролизера.

Проводимые исследования показали, что концентрация примесей в концентрированном слое возле анода примерно в 60 раз больше этой концентрации на расстоянии 60 мм от анода.

Выводы

1. Показано, что при постепенном изменении поляризации анода с его поверхности происходит постепенное удаление более электроотрицательных компонентов, при этом происходит перестройка кристаллической решетки в поверхностном слое сплава и образование новой, соответствующей заданному потенциалу.

2. На основании рассмотрения структуры и потенциалов сплавов и распределения примесей в них предложен механизм их анодного растворения, приводящий к появлению ионов более электроположительного металла в электролите.

3. Исследование гидродинамики анодного процесса показало, что движение анолита, образующегося на аноде, зависит от расположения анода и катода.

4. Показано, что примеси, находящиеся в металле, увлекаются стекающим вдоль анода электролитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаев А. И. и Есин О. А. Электролитическое рафинирование меди. ОНТИ 1934, 117.
2. Плетнева Н. Б., Глоба Т. В. и Рожаевский Г. С. Обогащение, металлургия цветных металлов и методы анализа. Металлургиздат, 1955, 168.
3. Пушкин Н. А. ЖРФХО, 39, 13 (1907); 39, 528 (1907); 39, 869 (1907).
4. Петренко Г. и Вердинский О. Ученые записки Харьк. гос. университета, 2—3, 107 (1935).
5. Bigl H. Z. phys. Chem., 41, 651 (1902).
6. Olender A. Z. phys. Chem., 160, 107 (1935).
7. Olender A. Z. phys. Chem., 164, 428 (1933).
8. Акимов Г. В. Теория и методика исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1945, 100.
9. Кефелли М. М. ДАН СССР, 105, 1010 (1955).
10. Уразов Г. Г., Кефелли М. М. и Лельчук С. Л. ДАН СССР, 55, 513 (1947); 55, 745 (1947); 56, 933 (1947).
11. Плотников В. А. и Зосимович Д. П. ЖОХ, 5, 327 (1934).
12. Плотников В. А. и Зосимович Д. П. ДАН СССР, 20, 31 (1938).
13. Зосимович Д. П. и Бучковский М. В. Зап. Института химии УАН, 2, 45 (1935).
14. Зосимович Д. П., Бучковский М. В. и Бренайзен А. М. Зап. Института химии УАН, 3, 237 (1936).
15. Цендлер А. А. Металлургия никеля. Металлургиздат, 1947, 258.
16. Лайнер В. И. и Кудрянцев Н. Т. Основы гальваностегии. Металлургиздат, 1946, 13.
17. Каданер Л. И. Новейшие достижения гальваностегии. Изд. Харьков. ун-та, 1951.
18. Бочвар А. А., Жданова О. С. Изв. АН СССР, № 3 (1947).
19. Курдюмов Г. В., Лысак Л. Сборник научн. работ лаборат. металлофизики АН УССР, 1948.

20. Кишкин С. Т., Бокштейн С. З. ДАН СССР, 58, 5 (1947).
21. Ровинский Б. М., Гамбашилзе Н. Д. ДАН СССР, 76, 339 (1951).
22. Кишкин С. Т., Бокштейн С. З., Мороз Л. М. и Гудкова Г. И. ДАН СССР, 101, 667 (1955).
23. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. и Гудкова Г. И. ДАН СССР, 102, 73 (1955).
24. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. Госиздат техн.-теорет. литерат. (1954), 171.
25. Баймаков Ю. В. Электролиз в металлургии. Металлургиздат (1939), 116.

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Г. С. Воздвиженский, Н. И. Березина, Г. А. Иванова,
Р. Н. Хафизов

Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова

Вопрос о структуре электрополированной поверхности был поставлен на повестку дня еще на первой Ленинградской научно-технической конференции по электрическим методам обработки металлов [1]. За истекшие десять лет он неоднократно обсуждался в работах различных исследователей и у ряда из них встретил явно отрицательное отношение [2]. Эти исследователи рассматривают электрополированную поверхность как некоторый аналог механически полированной и признают только две ее характеристики — минимальный микрорельеф и отсутствие аморфного слоя.

Учитывая, однако, накопившиеся новые экспериментальные данные, один из нас уже неоднократно в последнее время вновь поднимал этот вопрос, считая его важнейшим для современного этапа развития теории и технологии электролитической полировки металлов [3].

Экспериментальное обоснование представлений о структуре электрополированной поверхности может развиваться в двух направлениях — путем непосредственного и прямого наблюдения поверхности в приборы с большой разрешающей способностью и путем „проявления“ скрытой структуры поверхности за счет каких-либо дополнительных на нее воздействий.

Оба пути практически уже использовались и дали свои результаты. Достаточно наглядными и убедительными явились первые результаты электронномикроскопических наблюдений [4] и применение интерферометра [5]. Дали положительные результаты и первые попытки „проявить“ структуру электрополированной поверхности путем нанесения на нее, в определенных условиях, гальванических покрытий [6].

В работе, результаты которой излагаются в настоящем сообщении, был использован второй путь изучения структуры электрополированной поверхности, связанный с применением различных воздействий для ее „проявления“ [7].

„Проявление“ структуры электрополированной поверхности методом росы

Метод росы является одним из наиболее чувствительных методов для обнаружения тонкого и сверхтонкого рельефа на кристаллической поверхности [8]. Применение его в интересующем нас случае могло

дать достаточно убедительные результаты. Электронномикроскопические картины относятся к ничтожно малым по площади участкам изучаемой поверхности. Микрофотографии, полученные с по-

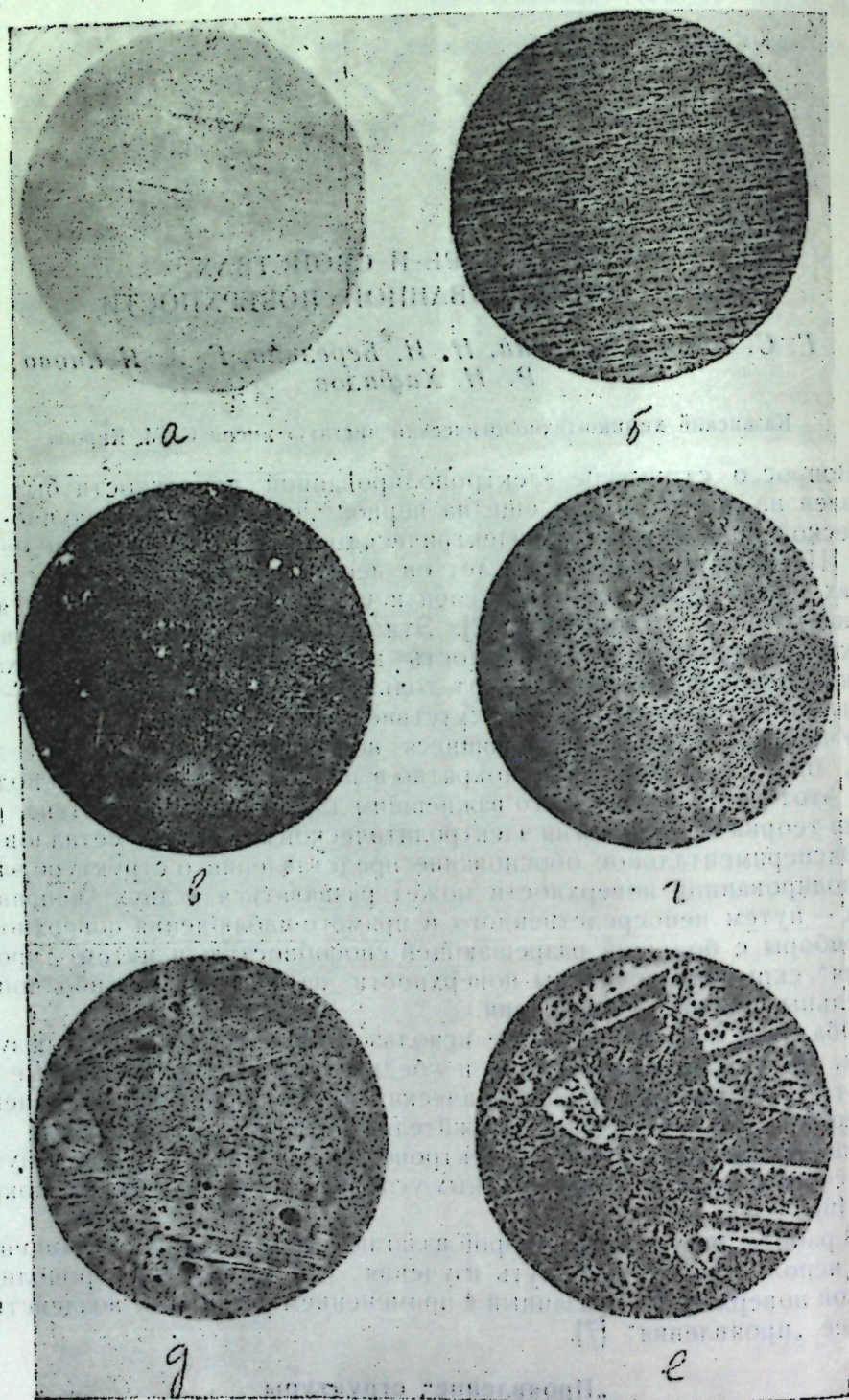


Рис. 1. Распределение росы на поверхности:

а — электрополированная без росы; б — механически полированная; в — электрополированная, прокат, толщина 0,51 мм; г — электрополированная, отжиг, толщина 0,51 мм; д — электрополированная, отжиг, толщина 0,30 мм; е — электрополированная, отжиг, толщина 0,30 мм (повторная конденсация).

мощью росы, раскрывают структуру участков, соизмеримых по площади с теми, которые дают обычные микрофотографии при среднем увеличении. Это несомненное преимущество как в отношении наглядности, так и отношении возможности изучения процессов формирования электрополированной поверхности.

Выбранные для опытов образцы различной исходной структуры электролитически полировались при определенных условиях. Вынутые из ванны под током, они тщательно промывались проточной водопроводной и дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушились. Затем образцы охлаждались до температуры около 0°С и слегка обдувались водяными парами. Картина распределения росы наблюдалась под микроскопом (×150).

Результаты представлены своеобразными микрофотографиями на рис. 1.

Рис. 1, а представляет собой микрофотографию электрополированной поверхности при большом увеличении (×1000). Как видим, структура поверхности здесь не разрешается.

Микрофотография 1, б иллюстрирует распределение росы на механически полированной поверхности. Закономерности этого распределения отвечают специфической структуре механически полированной поверхности — рельефу следов рисок, расположенных в одном направлении (в направлении полировки).

Совершенно иная картина наблюдается на микрофотографиях, характеризующих распределение росы на электрополированной поверхности. Все они по внешнему виду очень близки к обычным микрофотографиям протравленных поверхностей, то есть раскрывают структуру, обязанную наличию кристаллитов различной ориентации, разделенных межкристаллитными прослойками.

На прокатанных образцах с текстурой определенной степени совершенства фигуры росы отражают более однородную структуру электрополированной поверхности (микрофотографии 1, в и г). На отожженных образцах фигуры росы соответствуют более крупным кристаллитам с большим разбросом по ориентации (микрофотография 1, д).

Распределение фигур росы на электрополированной поверхности не является случайным. При повторной конденсации водяных паров фигуры росы полностью воспроизводятся, что наглядно иллюстрируется микрофотографиями на рис. 1, д и 1, е.

Распределение гальванического осадка на электрополированной поверхности

Невидимые при рассмотрении в микроскоп в обычных условиях, но „проявляемые“ фигурами росы структурные особенности электрополированной поверхности могут также обнаружить себя и при распределении на ней гальванического осадка.

Медные образцы с различной исходной структурой электролитически полировались при определенных условиях. После тщательного промывания и сушки они под током переносились в ванну меднения.

Полученные результаты представлены на рис. 2.

Приведенные микрофотографии показывают, что медный осадок на электрополированной поверхности распределяется избирательно. В начальный момент электролиза он сосредоточивается преимущественно в отдельных местах (рис. 2, б). В дальнейшем 25—30 секунд осадком покрываются другие элементы поверхности (рис. 2, в).

Распределение осадка на механически полированной поверхности отвечает ее специфической структуре (рис. 2, а).

Распределение осадка на электрополированной поверхности текстурованных образцов происходит равномернее, чем на поверхности отожженных образцов. При вращении образца на 360° , у осадка меди, полученного в течение 40 секунд на электрополиро-

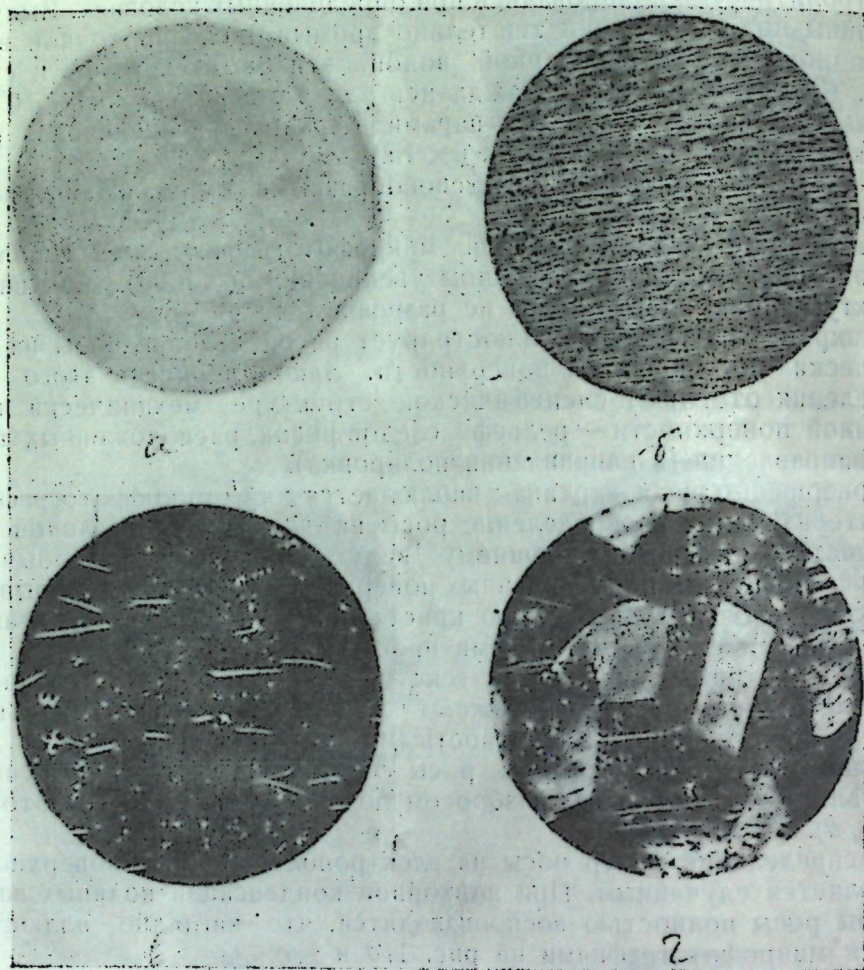


Рис. 2. Распределение осадка на поверхности отожженных образцов толщиной 0,30 мм:

а — электрополированная без осадка; б — механически полированная; в — электрополированная, время осаждения 20 сек.; г — электрополированная, время осаждения 30 сек.

ванной поверхности отожженных образцов, на отдельных зернах наблюдается двукратное появление блеска. Двукратное появление блеска наблюдается и у осадка, полученного в течение 5 и даже 10 минут. При более длительном осаждении на крупнокристаллической основе осадок получается шероховатым, и двукратное появление блеска мало заметно.

Изменение блеска поверхности в процессе электролитической полировки

Своеобразная структура электрополированной поверхности и ее формирование в соответствии со структурой исходной поверхности должно, очевидно, найти отражение в таком свойстве электропо-

лированной поверхности, как блеск. Для изучения этого вопроса проводилось измерение блеска поверхности через различные промежутки времени. Полученные данные представлены на рис. 3 и 4. Приведенные кривые показывают, что блеск поверхности прокатанных медных образцов в процессе электролитической полировки изменяется неравномерно. Наибольшее изменение блеска происходит в начале обработки в сравнительно небольшие отрезки времени.

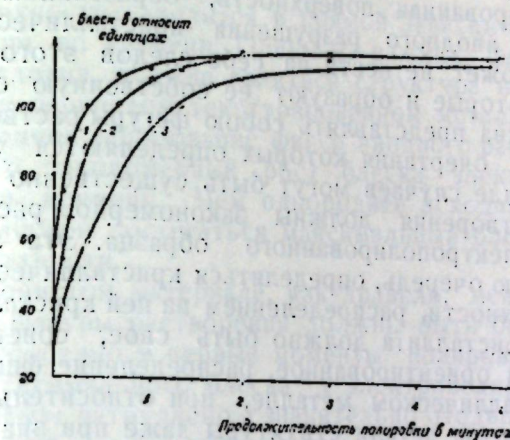


Рис. 3. Изменение блеска поверхности во времени для прокатанных образцов: 1 — толщина 0,11 мм; 2 — толщина 0,30 мм; 3 — толщина 0,51 мм.

Большое влияние на изменение блеска оказывает исходное состояние обрабатываемой поверхности, связанное с подготовкой образца перед электролитической полировкой. Нарастание блеска поверхности

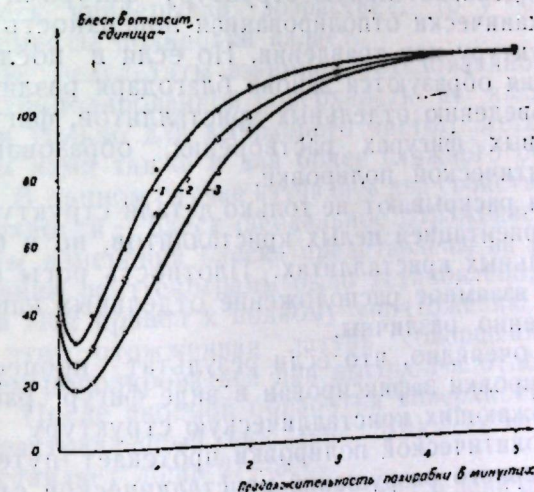


Рис. 4. Изменение блеска поверхности во времени для отожженных образцов: 1 — толщина 0,11 мм; 2 — толщина 0,30 мм; 3 — толщина 0,51 мм.

в процессе полировки происходит быстрее у образцов с более однородной структурой.

Данные, приведенные на рис. 3 и 4, показывают, что блеск поверхности отожженных образцов изменяется в процессе полировки своеобразно. В начальный момент полировки блеск поверхности снижается и только по истечении 30 сек. едва достигает величины, равной блеску исходной поверхности.

Изложенные результаты являются наглядным и убедительным доказательством справедливости представлений о структуре электрополированной поверхности. Наглядными являются результаты по каждому из исследованных направлений и, в первую очередь, своеобразные микрофотографии фигур росы. Убедительность же их усиливается хорошим совпадением результатов по трем, казалось бы, различным направлениям, и особенно по третьему.

Электрополированная поверхность, образованная в результате закономерного анодного разрушения кристаллической структуры металла, не может не нести на себе следов этого закономерного разрушения, которые и образуют ее собственную структуру. Эта структура должна представлять собою фигуры растворения металла, геометрические очертания которых определяются условиями растворения и в ряде случаев могут быть существенно искажены.

Фигуры растворения должны закономерно распределяться на поверхности электрополированного образца. Эта закономерность должна, в первую очередь, определяться кристаллической структурой исходной поверхности, распределением на ней кристаллитов металла. Для каждого кристаллита должно быть свое, совершенно определенным образом ориентированное, распределение фигур.

В поликристаллическом металле, при относительной дезориентации кристаллитов, детали структуры даже при значительных размерах кристаллитов исходной поверхности могут не разрешаться при очень больших увеличениях, что и следует из приведенных результатов. Это связано с тем, что глубина рельефа на электрополированной поверхности очень мала.

Но все же этот размер оказывается вполне достаточным для раскрытия деталей структуры с помощью нанесения на поверхность росы. Казалось бы, бесструктурная электрополированная поверхность проявляет свою действительную структуру фигурами росы точно так же, как механически отполированная поверхность шлифа проявляет свою структуру при травлении. Но если в последнем случае фигуры травления образуются заново благодаря различному физико-химическому поведению отдельных кристаллитов, фигуры росы возникают на готовых фигурах растворения, образовавшихся в процессе электролитической полировки.

Фигуры росы раскрывают не только детали структуры, связанные с размером и ориентацией целых кристаллитов, но и более мелкие детали на отдельных кристаллитах. Плотность росы на отдельных кристаллитах и взаимное расположение отдельных капель или групп капель существенно различны.

Совершенно очевидно, что если результат процесса электролитической полировки зафиксирован в виде фигур растворения, закономерно отражающих кристаллическую структуру металла, то и процесс электролитической полировки протекает путем направленного и закономерного разрушения кристаллической структуры.

В полном соответствии с закономерным расположением на электрополированной поверхности фигур росы находится и расположение на ней фигур роста гальванического осадка. И в этом случае, казалось бы, бесструктурная электрополированная поверхность проявляет свою действительную структуру фигурами роста осадка точно так же, как и обычно отполированная поверхность проявляет свою структуру фигурами травления. Но и в данном случае фигуры роста осадка соответствуют уже готовым фигурам растворения, образовавшимся в процессе электролитической полировки.

Фигуры роста гальванического осадка также раскрывают не только детали структуры, связанные с размерами и ориентацией

целых кристаллитов, но и более мелкие детали на отдельных кристаллитах. Такое совпадение фигур растворения, фигур росы и фигур роста осадка не может быть случайным.

Электрополированная поверхность обладает рядом специфических свойств. Одним из них является повышенный блеск. Очевидно, что это свойство должно находиться в прямой связи со структурой поверхности.

Блеск поверхности находится в прямой зависимости от условий ее формирования во времени. Одним из важных факторов, определяющих эти условия, должна являться структура исходной поверхности. На мелкозернистом текстурированном металле должно иметь место направленное образование фигур анодного растворения и, как следствие этого, закономерный рост блеска электрополированной поверхности во времени. Чем однороднее исходная поверхность, тем быстрее должен достигаться максимальный блеск электрополированной поверхности.

На грубозернистом материале, как правило, менее однородном, образующиеся фигуры растворения должны быть более дезориентированными и особенно в первые моменты полировки. В результате достижение максимального блеска у электрополированной поверхности должно быть затруднено и значительно отодвинуто во времени. В первоначальный момент растворения блеск может даже и ухудшиться.

Все эти очевидные следствия, вытекающие из представлений о структуре электрополированной поверхности, подтверждаются описанными выше результатами. Ход кривых время электрополировки — блеск поверхности показывает, что у более однородных по структуре прокатанных образцов нарастание блеска происходит значительно быстрее, чем у отожженных. Более того, если у прокатанных образцов блеск непрерывно возрастает, то у отожженных он в начальные моменты полировки падает.

Изложенные результаты взаимной обусловленности структуры и свойств электрополированной поверхности не являются частными, характерными только для выбранного чистого металла — меди. Они были найдены нами также и для более сложного объекта — латуни Л62 и ЛС59. В данном случае изучались два свойства электрополированной поверхности — блеск (зеркальное отражение) и потенциал [9].

Результаты измерения блеска представлено на рис. 5. На основании рентгенограмм было установлено, что отжиг латунной латуни Л62 привел к полному уничтожению текстуры. Одновременно с этим отожженная латунь совершенно утратила способность электрополироваться при высокой плотности тока (с газовой выделением). После анодной обработки поверхность такой латуни имеет явно растравленный вид (рис. 5, а) и ее отражательная способность составляет лишь 27—30%.

Прокатка отожженной латуни Л62 до степени деформации 12,5% приводит к образованию ясно выраженной текстуры, характерной для этого вида деформации с выходом на поверхность граней (110). При повышении степени деформации совершенство текстуры увеличивается, и более совершенную текстуру имеют образцы со степенью деформации 62,5%.

Появление текстуры и повышение степени ее совершенства резко повышает отражательную способность электрополированных образцов. Наибольшей отражательной способностью обладают образцы со степенью деформации 62,5%, что наблюдается во всем интервале исследованных плотностей тока и продолжительности процесса. У образцов, имеющих текстуру, увеличение плотности тока или про-

должительности процесса сопровождается увеличением отражательной способности.

У латуни ЛС59 после отжига остаются лишь следы текстуры. При прокатке эта текстура становится более совершенной. Степень совершенства текстуры у образцов со степенью деформации 37,5%, больше, чем у образцов со степенью деформации 12,5%. При дальнейшем увеличении степени деформации до 62,5% степень совершенства текстуры заметно не изменяется.

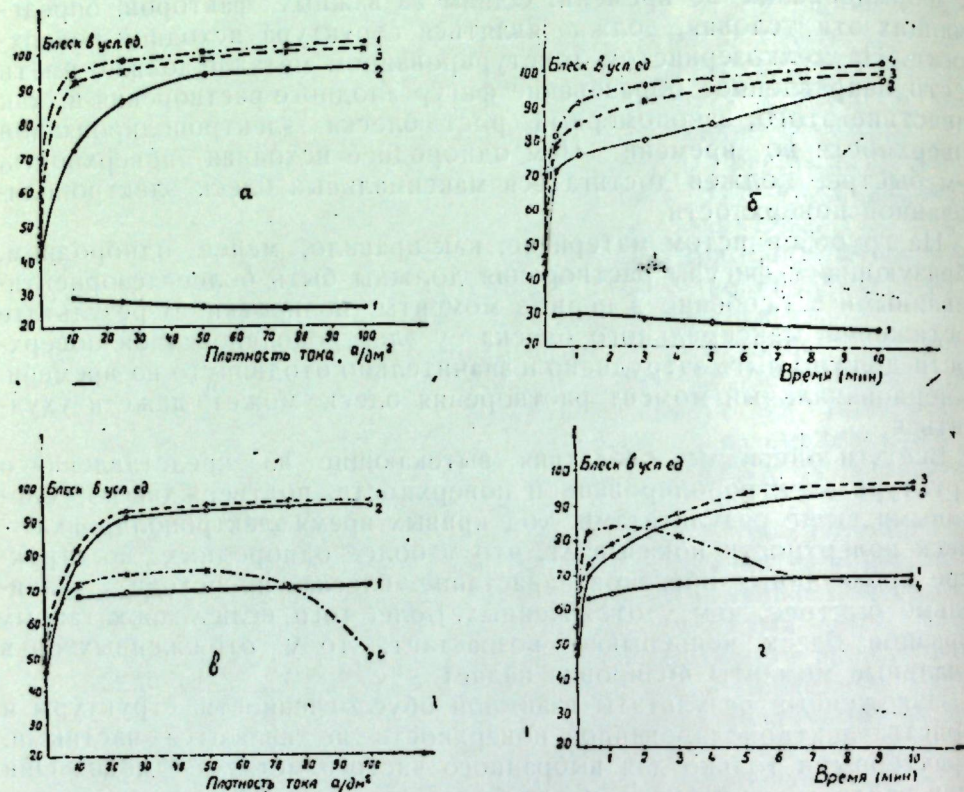


Рис. 5. Влияние плотности тока и продолжительности электролитической полировки на блеск латунных образцов:

а — Л62, время обработки 5 минут, б — Л62, плотность тока 25 А/дм², в — ЛС59, время обработки 5 минут, г — ЛС59, плотность тока 25 А/дм²; 1 — деформация 0%, 2 — деформация 12,5%, 3 — деформация 37,5%, 4 — деформация 62,5%.

При электролитической полировке латуни ЛС59 текстурирование также способствует повышению качества обработанной поверхности. Максимальный блеск электрополированной поверхности при пятиминутной обработке и различных плотностях тока (от 10 до 100 А/дм²) получен у образцов со степенью деформации 37,5%. У образцов со степенью деформации 62,5% качество электрополированной поверхности резко ухудшается. Однако при кратковременной электрополировке, в течение примерно одной минуты при плотности тока 25 А/дм², они обладают наибольшим блеском. При увеличении времени обработки блеск образцов со степенью деформации 62,5% понижается, а образцов со степенью деформации 37,5% и 12,5% возрастает.

Результаты измерения потенциалов различных образцов латуни и ход их изменения во времени представлены на рис. 6 кривыми, построенными в полулогарифмических координатах.

Статические потенциалы отоженных (нетекстурированных) образцов латуни Л62 и ЛС59 до электролитической полировки имеют

более положительное значение, чем потенциалы деформированных образцов.

При увеличении степени деформации не происходит непрерывного смещения потенциалов в электроотрицательную сторону. Потенциал образцов латуни Л62 со степенью деформации 62,5%, т. е. с наиболее совершенной текстурой, положительнее потенциала образцов той же латуни со степенью деформации 37,5%. У образцов латуни

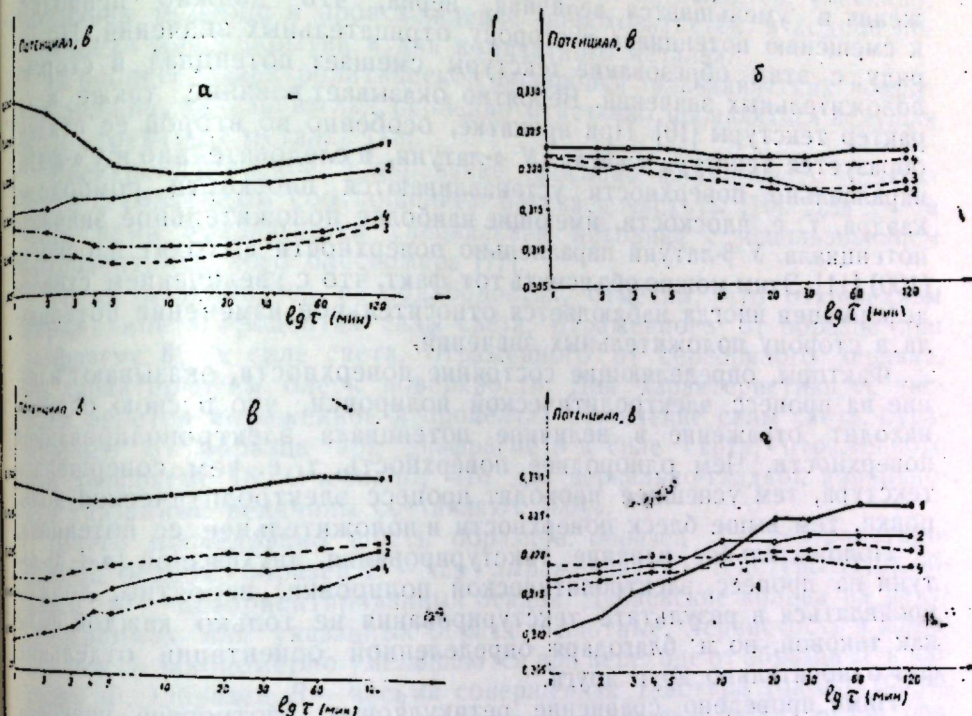


Рис. 6. Изменение статических потенциалов латунных образцов во времени: а — Л62 до электролитической полировки, б — Л62, электрополированных при плотности тока 50 А/дм² в течение 5 минут, в — ЛС59, до электролитической полировки, г — ЛС59, электрополированных при плотности тока 25 А/дм² в течение 5 минут; 1 — деформация 0%, 2 — деформация 12,5%, 3 — деформация 37,5%, 4 — деформация 62,5%.

ЛС59 со степенью деформации 37,5% потенциал более положителен, чем у образцов со степенью деформации 12,5%.

В результате электролитической полировки потенциалы отоженных образцов стали более отрицательными, а потенциалы деформированных образцов, наоборот, стали более положительными. Причем, увеличение положительного значения потенциалов у образцов с разной степенью деформации различно. Так, например, до электролитической полировки потенциал образцов латуни Л62 со степенью деформации 12,5% положительнее потенциала образцов со степенью деформации 62,5% и 37,5%. После электролитической полировки наиболее положительным потенциалом обладают образцы со степенью деформации 62,5%.

Результаты определения блеска и статических потенциалов для образцов латуни Л62 и ЛС59, в различной степени деформированных, определенно указывают на связь этих свойств с текстурой металла и на благоприятное влияние последней на процесс электролитической полировки.

Кажущееся несоответствие между блеском электрополированной поверхности сильно прокатанных образцов латуни ЛС59 (степень

деформации 62,5%) и текстурой можно объяснить уменьшением величины зерна, которое приводит к более быстрому растворению латуни и более резкому выявлению включений свинца. Для электролитической полировки таких образцов необходима меньшая плотность тока и меньшая продолжительность процесса. В этих условиях благоприятное влияние текстуры не будет маскироваться влиянием включений свинца.

При увеличении степени деформации растут внутренние напряжения и уменьшается величина зерна, что должно приводить к смещению потенциала в сторону отрицательных значений. Но наряду с этим образование текстуры смещает потенциал в сторону положительных значений. Вероятно оказывает влияние также и характер текстуры [10]. При прокатке, особенно во второй ее стадии, образуется текстура сжатия. У α -латуни, а следовательно и у α -фазы, параллельно поверхности устанавливаются плоскости ромбодекаэдра, т. е. плоскости, имеющие наиболее положительное значение потенциала. У β -латуни параллельно поверхности выходят плоскости (100) [11]. Этим можно объяснить тот факт, что с увеличением степени деформации иногда наблюдается относительное изменение потенциала в сторону положительных значений.

Факторы, определяющие состояние поверхности, оказывают влияние на процесс электролитической полировки, что в свою очередь находит отражение в величине потенциала электрополированной поверхности. Чем однороднее поверхность, т. е. чем совершеннее текстура, тем успешнее проходит процесс электролитической полировки, тем выше блеск поверхности и положительнее ее потенциал.

Положительное влияние текстурирования двухфазной ($\alpha + \beta$)-латуни на процесс электролитической полировки, вероятно, должно проявляться в результате текстурирования не только каждой фазы как таковой, но и благодаря определенной ориентации отдельных фаз относительно друг друга.

Нами проведено сравнение ретикулярных плотностей упаковки различных кристаллографических плоскостей α -латуни (кубическая гранецентрированная решетка) и β -латуни (кубическая объемноцентрированная решетка). Эти результаты показывают, что разница в плотностях упаковки различных граней у α - и β -латуни может быть не больше, а в некоторых случаях даже меньше, чем в плотностях упаковки различных граней у одной фазы. Так, например, при прокатке, когда у α -латуни параллельно плоскости прокатки устанавливаются грани (110), а у β -латуни грани (100), грани β -латуни будут упакованы плотнее граней α -латуни, причем разница в плотностях упаковки будет равна 0,011. Максимальная же разница в плотностях упаковки у α -латуни равна 0,065 и наблюдается между гранями (111) и (110), а у β -латуни она равна 0,097 и наблюдается между теми же гранями.

К сожалению, в нашем распоряжении нет данных относительно потенциалов различных граней α - и β -латуни. Однако сопоставление потенциалов разных кристаллографических граней у монокристаллов меди, имеющих так же, как и α -латунь, кубическую гранецентрированную решетку, и потенциалов α - и β -фазы латуни показывает, что эти величины соизмеримы. Разность потенциалов для граней (111) и (110) у меди в растворе ортофосфорной кислоты уд. веса 1,55 равна 0,017 в [12]. Потенциал β -фазы отожженной технической ($\alpha + \beta$)-латуни в различных растворах, применяемых в металлографии, на 0,01—0,03 в отрицательнее потенциала α -фазы [13].

При текстурировании ($\alpha + \beta$)-латуни может иметь значение также то обстоятельство, что при этом изменяется масштаб гетерогенно-

сти, так как кристаллографическая неоднородность в пределах отдельных фаз подавляется.

Увеличение масштаба гетерогенности в определенных пределах и при определенных условиях может привести к повышению качества электрополированной поверхности.

Поведение гальванических покрытий в процессе электролитической полировки существенно отличается от поведения компактного металла [14]. Главной причиной этого различия является, очевидно, различная природа и происхождение шероховатостей исходной поверхности для покрытий и для компактного металла.

В процессе электролитической полировки гальванических покрытий должна, на наш взгляд, особенно отчетливо проявляться ведущая роль структуры металла [15].

Электролитическое полирование способно формировать поверхность с различным соотношением блеска и чистоты [16]. Для учета этого нами предлагается специальная методика с использованием фотоэлектрического блескомера [17].

Не останавливаясь на подробностях, отметим, что отношением выраженной в процентах силы света, отраженного от образца при диафрагме 8, к силе света, отраженного от серебряного зеркала, мы характеризуем блеск поверхности. Для характеристики ее чистоты берется выраженное в процентах отношение силы света, отраженного от образца при диафрагме 8 к силе света, отраженного при диафрагме 18. Очевидно, что для зеркально-гладкой поверхности указанные величины составляют 100%.

Всего исследовано шесть образцов: образец *Д* — дезориентированный осадок, образец *Е* — ясно выраженная ось текстуры [110], образец *Ф* — дезориентированный осадок. Дебаевские кольца на рентгенограммах для указанных образцов плотные. Зернистость и шероховатость закономерно уменьшаются при переходе от образца *Д* к образцу *Ф*. Образец *В* — весьма совершенная текстура (около 100%), с осью [100]. На поверхность выходят телесные углы октаэдров. Образец *Б* — весьма совершенная (около 100%) текстура с осью [100]. Поверхность выполнена гранями куба. Образец *А* — совершенная (около 60%) текстура с осью [110]. Дебаевские кольца на рентгенограммах для образцов *Б* и *В* имеют разрывы, характерные для крупнокристаллических осадков. Для образца *А* эти кольца плотные.

На образцах *Д*, *Е*, *Ф* изучалось влияние структуры покрытий на качество электрополировки. Плотность тока 3 а/дм², температура 22°С. Результаты этих опытов приведены на рис. 7 и 8.

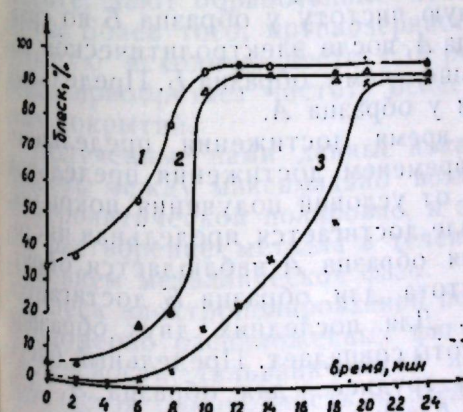


Рис. 7. Изменение блеска во времени при электролитической полировке: 1 — образец *Ф*, 2 — образец *Е*, 3 — образец *Д*.

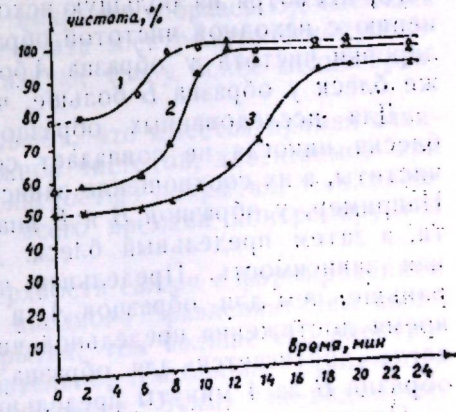


Рис. 8. Изменение чистоты поверхности во времени при электролитической полировке: 1 — образец *Ф*, 2 — образец *Е*, 3 — образец *Д*.

Из приведенных данных следует, что время достижения предельного блеска никогда не совпадает со временем достижения предельной чистоты. Их соотношение в значительной степени зависит от условий получения покрытия, т. е. от его структуры и текстуры.

Время достижения предельного блеска для образца Φ в 2 раза меньше, чем для образца D . Для этих образцов предельный блеск достигается намного позже предельной чистоты. У образца же E , наоборот, предельный блеск достигается раньше предельной чистоты. Кроме этого, по времени достижения предельного блеска образцы E и Φ ведут себя почти одинаково. По времени достижения предельной чистоты образец E намного отстает от образца Φ .

Проведена серия опытов по изучению влияния структуры и текстуры покрытия на электролитическую полировку при плотности тока 40 а/дм^2 . Опыты проводились при начальной температуре электролита 23°C . Изучались образцы A , B и B . Результаты опытов приведены на рисунках 9 и 10.

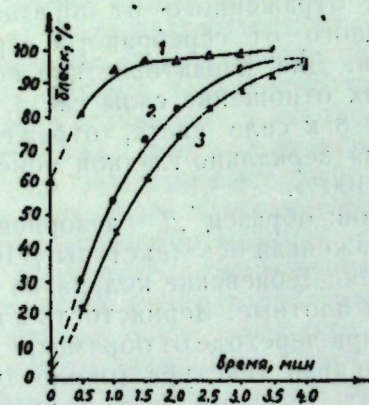


Рис. 9. Изменение блеска во времени при электролитической полировке: 1 — образец B , 2 — образец A , 3 — образец B .

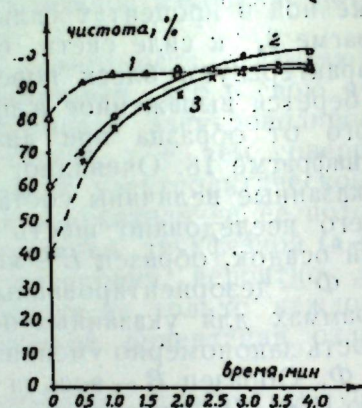


Рис. 10. Изменение чистоты поверхности во времени при электролитической полировке: 1 — образец B , 2 — образец A , 3 — образец B .

Из приведенных данных видно, что несмотря на большую разницу в чистоте исходных поверхностей, чистота, получаемая при электролитической полировке, почти одинакова для образцов B и B . Кроме того, несмотря на большую исходную чистоту у образца B по сравнению с исходной чистотой образца A , после электролитической полировки чистота у образца A больше, чем у образца B . Предельный же блеск у образца B больше, чем у образца A .

Для исследованных образцов время достижения предельного блеска никогда не совпадает со временем достижения предельной чистоты, а их соотношение зависит от условий получения покрытия. Например, у образцов B и B вначале достигается предельная чистота, а затем предельный блеск. Для образца A наблюдается обратная зависимость. Предельная чистота для образца B достигается раньше, чем для образцов A и B . Для последних двух образцов время достижения предельной чистоты совпадает. Предельный блеск легче достигается для образца B , труднее — для образца A . Для образца B за 4 минуты предельный блеск еще не достигается.

Приведенные результаты показывают, что процесс электролитической полировки не исчерпывается эффектом сглаживания. Процесс сглаживания, имеющий здесь очень большое значение, либо допол-

няется другими процессами, определяющими формирование структуры поверхности, связанной с ее блеском, либо осуществляется механическим, который имеет конечным результатом также формирование поверхности определенной структуры. Полученные нами данные отчетливо показывают, что формирование максимально блестящей поверхности не зависит непосредственно от формирования максимальной чистоты поверхности. Время достижения предельного блеска ни в одном из исследованных случаев не совпадает со временем достижения предельной чистоты.

Сглаживание поверхности в процессе электролитической полировки происходит в результате преимущественного растворения выступов. Основная причина подобного направленного растворения заключается в разнице строения выступов и впадин, в их различной электрохимической активности. Очевидно, и в случае гальванических покрытий выступы отличаются по своим свойствам от впадин, хотя бы потому, что они формируются в различных условиях. Но эта разница в случае гальванических покрытий выражена менее резко, чем для поверхности, подготовленной механическим путем. При электролитической полировке гальванического покрытия вначале идет преимущественное растворение выступов до истощения заложенной в них возможности. С этим, очевидно, связана наблюдаемая нами закономерность, по которой время достижения предельной чистоты зависит от условий формирования осадков. Действительно, во всех случаях предельная чистота достигается раньше для покрытий, полученных из пиррофосфорнокислой ванны (образцы Φ и B), где выступ формируется при более жестких условиях (большая катодная поляризация), чем для покрытий, полученных из кислых ванн. Более того, выступы, сформированные примерно в одинаковых условиях (образцы A и B), несмотря на различную структуру и текстуру покрытия, очевидно, обладают примерно одинаковой активностью, что приводит к истощению ее за одинаковый отрезок времени (3, 5 минут). Следует отметить, что после истощения активности выступов чистота поверхности больше не улучшается, т. е. устанавливается такая стадия растворения металла, где контролирующим фактором является уже зернистость металла. В зависимости от этого получается поверхность той или иной чистоты. Чем выше достигнута чистота покрытия, тем большая чистота может быть достигнута электролитической полировкой. В этом отношении чистота исходной поверхности не играет определяющей роли. Полученные из различных ванн образцы B и B (рис. 10), размеры кристаллитов у которых одного порядка, несмотря на большую разницу в исходной чистоте, дают обработанные поверхности примерно одинаковой чистоты. Более того, крупнозернистое покрытие (образец B), имеющее большую исходную чистоту, в результате электролитической полировки приобретает чистоту более низкую, чем у более мелкозернистых покрытий.

Полученные нами данные показывают, что имеется прямая зависимость между максимально возможной чистотой, достигаемой при электролитической полировке, и зернистостью покрытия, т. е. анодное растворение металла в течение всего времени контролируется строением металлической фазы.

Блеск электрополированной поверхности связан с формированием закономерного расположения фигур анодного травления. Чем выше дисперсность гальванического покрытия, тем больше его электрохимическая однородность и, следовательно, тем больше склонность к образованию однородных фигур травления. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что во всех случаях предельное значение

блеска достигается тем раньше, чем меньше размеры кристаллитов покрытия.

Однако, зернистость покрытия не является единственным фактором, влияющим на скорость формирования фигур анодного растворения. Текстурирование покрытия, повышая его электрохимическую однородность, также способствует выявлению фигур анодного растворения. Только этим можно объяснить своеобразный ход кривой блеск — время для покрытия, обладающего ясно выраженной текстурой (образец *Е*, рис. 7). С другой стороны, для нетекстурированных покрытий (образцы *Ф* и *Д*) время достижения предельного блеска больше времени достижения предельной чистоты. Это свидетельствует о том, что при максимальном сглаживании поверхности выявление фигур анодного растворения еще не закончено. У текстурированного образца *Е*, т. е. в случае большей электрохимической однородности покрытия, наоборот, выявление фигур анодного растворения завершается раньше достижения максимальной чистоты. Таким образом, текстурирование металла, повышая электрохимическую однородность, помогает формированию блестящей поверхности.

Необходимо подчеркнуть, что влияние дисперсности покрытия на формирование фигур анодного травления не является решающим. Гораздо большее значение имеет текстура покрытия и степень ее совершенства, на что и указывают данные, приведенные на рис. 9. Образец *Б*, полученный из пирофосфоринокислой ванны и имеющий сравнительно крупные кристаллиты, при совершенной кубической текстуре обладает значительными преимуществами по сравнению с образцом *А* с более мелкими кристаллитами, но с текстурой меньшей степени совершенства (около 60%). Выполнение поверхности гранями куба в первом случае значительно повышает предельный блеск и ускоряет время его достижения. Очевидно, здесь недостаточность электрохимической однородности, обусловленная крупнозернистостью осадка, легко перекрывается повышением электрохимической однородности за счет почти идеального текстурирования покрытия.

Следует отметить, что не всякое текстурирование, даже если оно будет почти идеальным, является благоприятным для подавления структурного травления. У образцов *Б* и *В*, обладающих примерно одинаковой зернистостью и почти одинаковой идеальной кубической текстурой, поверхности выполнены различными кристаллографическими элементами. У образцов *Б* поверхность выполнена гранями куба, в то время как у образца *В* на поверхность выступают телесные углы октаэдра. В зависимости от этого и электрохимическая однородность первого образца гораздо выше, чем у второго. Это существенно сказывается на поведении указанных покрытий при формировании элементов зеркального отражения.

Таким образом, литературные данные и полученные нами результаты говорят о большом значении зернистости медного покрытия для его электролитической полировки. Для получения поверхности высокой степени чистоты зернистость медного покрытия является решающим фактором. Что же касается получения поверхности с большей отражательной способностью (блеском) и при условии быстрого ее достижения в процессе электрополировки, то зернистость покрытия здесь уже не имеет решающего значения. Здесь превалирует влияние текстуры покрытия. Следовательно, для экономичного проведения процесса электролитической полировки медных покрытий необходимо использовать покрытия, имеющие кубическую текстуру с высокой степенью совершенства, при которой поверхность будет выполнена гранями куба.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резолюция Первой Ленинградской научно-технической конференции по электрическим методам обработки металлов, Ленинград, 1947.
2. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии, ч. 1, гл. 4, Москва, 1953 г.
3. Баташев К. П. Труды совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, Москва, 1953 г., стр. 414.
4. Hoar T. P., Mowat A. S. *Nature*, 165, 4185, 64 (1950); Huber K. Z. *Elektrochem.*, 55, 165 (1951).
5. Воздвиженский Г. С. Киевская научно-техническая конференция по вопросам интенсификации производства и повышения качества гальванических покрытий. Сборник тезисов докладов. Киев, 1954 г., стр. 29; Воздвиженский Г. С. Расширенная программа научно-производственной конференции по новым электрическим методам обработки металлов, Ленинград, 1955 г., стр. 10; Воздвиженский Г. С. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 21, 15 (1956); Воздвиженский Г. С. Труды четвертого совещания по электрохимии Изд. АН СССР, Москва, 1959 г., стр. 617.
6. Fischer H., Koch L. *Metall*, 17/18, 491 (1952); Coole E. J., Cohen M. *Canad. J. Ch.*, 31, 237 (1953); Шиголов П. В. *ЖФХ*, 29, 682 (1955); Welsh N. C. *Research corresp.*, 8, 28 (1955); Сборник "Катализ". Исследования гетерогенных процессов. Изд. Ин. лит., Москва, 1956 г., стр. 82—83.
7. Jacquet P. *CR*, 242, 1990 (1956).
8. Fischer H., Motaschke H., Power F. Z. *Electrochem.*, 54, 477 (1950); Валеев А. Ш., Гречухина Т. Н. Никелирование и хромирование электрополированной поверхности металлов. Изд. Ин-та техн.-эконом. информации АН СССР, Москва, 1956 г.
9. Гречухина Т. Н. Известия КФАН СССР, сер. хим. наук, 1957, 3.
10. Березина Н. И. Воздвиженский Г. С. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1958 г., 22, 60.
11. Леммлейн Г. Г. ДАН СССР, 58, 1939 (1947); Глики Н. В. ДАН СССР, 90, 541 (1953).
12. Воздвиженский Г. С., Иванова Г. А. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1958, 22, 46.
13. Файзуллин Ф. Ф., Дезидерьева И. П., Тимошенко Н. Е. Ученые записки Каз. университета, Химия, 115, 3, 123 (1955); Файзуллин Ф. Ф., Юлдашева Л. К., Музурова Н. Н. Ученые записки Каз. ун-та, Химия, 115, 3 (1955).
14. Баррет Ч. С. Структура металлов, Металлургиздат, 1948 г., стр. 497 и 520.
15. Ахметов Н. С. Электродные потенциалы некоторых граней монокристаллов цинка и меди. Диссертация, КХТИ им. С. М. Кирова, 1953.
16. Kehl L., Metlay M. J. *Electrochem. Soc.*, 101 (1954).
17. Гудин Н. В. Размерная электрополировка гальванических покрытий. Диссертация, КХТИ им. С. М. Кирова, 1953 г.; Воздвиженский Г. С., Гудин Н. В. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1952, 17, 46.
18. Попилов Л. Я. Технология электрополирования металлов. Машгиз, Москва, 1953 г., стр. 200; Воздвиженский Г. С., Дезидерьев Г. П., Дмитриев В. А. Известия КФАН СССР, 1950, 1, 63.
19. Попилов Л. Я. Вест. машиностроения, 1945, 9—10, 47.
20. Лаворко П. К., Левитский Г. С. Гальванические покрытия деталей машин и приборов, Машгиз, 1949 г., стр. 92; Богорад Л. Я. Электрохимическое полирование металлов, Машгиз, 1952 г., стр. 6.
21. Воздвиженский Г. С., Хафизов Р. Н. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1958, 22, 24.

ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКА ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

Ф. Б. Сломьянская

Научно-исследовательский институт химического машиностроения

Электрополировка закаленных сталей, содержащих 13% хрома и 0,25—0,45% углерода (марки 3X13, 4X13), а также отожженной стали, содержащей 16—18% хрома и до 0,12% углерода, представляет определенные трудности, поскольку указанные металлы имеют двухфазную, в основном ферритно-мартенситовую структуру. Поэтому в процессе электрополировки часто наблюдается структурное травление и питтинг на поверхности металла.

Кроме того, обычно принятые методы механической очистки и травления поверхности изделий под электрополировку, как правило, не обеспечивают, вследствие высокой твердости и стойкости окалины, полного удаления последней.

Вместе с тем известно, что в ряде сред коррозионная стойкость хромистых сталей является функцией чистоты поверхности металла. В частности, к таким средам относятся дистиллированная и водопроводная вода.

При применении хромистых сталей для тарельчатых пружин было установлено, что действие бидистиллята при высоких температурах и давлениях на механически полированных тарелках или так называемых кольцах из сталей 3X13 и 4X13 уже после 72 часов работы вызывает появление столь обильных продуктов коррозии, что пружины перестают работать. При той же продолжительности действия в указанных условиях на механически полированных штоках из стали X17 также отмечались явные коррозионные поражения. Поэтому представляет интерес установление возможности повышения коррозионной стойкости поверхности хромистых сталей путем их электрополировки.

При работе определялись:

- 1) оптимальные методы снятия окалины с термически обработанных сталей, идущих под электрополировку;
- 2) оптимальные режимы электрополировки;
- 3) сравнительная коррозионная стойкость сталей после различных методов полировки;
- 4) зависимости коррозионной стойкости от методов очистки и класса чистоты поверхности сталей.

Все исследования проводились на закаленных кольцах из стали 3X13 и 4X13 и отожженных образцах стали X17.
Размер образцов и колец $\sim 50 \text{ см}^2$.

1. Выявление оптимальных методов очистки поверхности

Качество поверхности после очистки проверялось с помощью бинокулярного микроскопа при $\times 40$. Очистка поверхности проводилась:

1) химическим травлением в растворе, содержащем 50 частей соляной кислоты, 5 частей азотной кислоты и 50 частей воды при температуре 50, 60, 70 и 80° ; продолжительность травления 15, 25, 35, 45 и 50 мин.;

2) электротравлением в 15—25% растворе серной кислоты при комнатной температуре; продолжительность 5, 10 и 15 мин.; анодная плотность тока 10—30 а/дм^2 , напряжение на клеммах ванны 5,5—6 в;

3) шлифовкой образцов.

Осмотр поверхности колец и образцов показал, что при продолжительности химического травления до 30 мин. на поверхности металла остаются отдельные точки и кусочки окалина. При большей продолжительности травления имеет место образование питтинга.

После электротравления при указанном режиме на образцах образуется шлам, трудно снимающийся после пятиминутного и легко снимающийся после десятиминутного электротравления. Сталь в последнем случае имеет светлую ровную поверхность без каких-либо остатков окалина.

На шлифованных образцах стали остатки окалина отсутствуют, однако на поверхности металла обнаруживается большое количество рисок.

На основании приведенных данных подготовка поверхности под электрополировку проводилась электротравлением образцов в течение 10 мин. при плотности тока 20 а/дм^2 .

2. Разработка режима электрополировки

Установление оптимального состава электролита проводилось в растворах:

- 1) фосфорной и серной кислот;
- 2) фосфорной, серной кислот, хромового ангидрида и воды;
- 3) фосфорной и серной кислот и воды;
- 4) фосфорной и серной кислот, хромового ангидрида, глицерина и воды.

Предварительные исследования, проведенные при плотности тока от 10 до 50 а/дм^2 , температуре от 30 до 100° и продолжительности от 5 до 60 мин., показали, что блеск поверхности получается только при электрополировке в электролитах 1 и 2. Однако, при длительной электрополировке в растворе 1 отмечалось питтингообразование на поверхности электрополируемых изделий. Поэтому в дальнейшем электролит 1 готовился не с серной кислотой (уд. вес 1,84), а с олеумом.

Дальнейшие исследования проводились в электролитах двух составов:

- 1) 75% фосфорной кислоты, 15% серной кислоты, 6% хромового ангидрида и 4% воды;

2) 3 части фосфорной кислоты (уд. вес 1,72 и выше) и 1 часть олеума.

Температура электролитов 60, 65, 70, 75 и 80° , плотность анодного тока от 10 до 30 а/дм^2 , напряжение 5—6 в, продолжительность от 3 до 30 минут.

Качество поверхности после электрополировки проверялось визуально и при увеличении в 40 раз. Определение рельефа (чистоты поверхности) на профилографе было затруднительным вследствие вогнутости внутренней и выпуклости наружной поверхности колец. Поэтому определение высоты рельефа поверхности проводилось на двойном инструментальном микроскопе МИС-11; на котором возможно проведение измерений и фотографирование поверхности изделий. Измерение и фотографирование каждого кольца осуществлялось в 4 местах. Данные осмотра поверхности колец стали 4X13 после различных режимов электрополировки приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Данные осмотра поверхности электрополированных колец из стали 4X13
(подготовка — электротравление в течение 10 мин.)

Состав электролита	Режим полировки			Поверхность после электрополировки ($\times 40$)
	плотность тока, а/дм^2	температура, $^\circ\text{C}$	продолжительность, мин.	
75% фосфорной кислоты, 15% серной кислоты, 6% хромового ангидрида и 4% воды	10	60	10	слегка травленая, без блеска
	10	70	10	то же
	10	70—80	20	незначительный блеск
	10	70—75	30	то же
	20	70—75	10	блестящая
	20	70—75	20	то же
	20	70—75	30	то же
3 части фосфорной кислоты и 1 часть олеума	10	70—75	30	недостаточный блеск
	20	70—75	15	очень блестящая, ровная
	20	70—75	20	то же
	20	70—75	30	то же
	25	70—75	20	то же
	30	70—75	15	то же
	30	70—75	20	блестящая

На основании данных таблицы можно считать, что наилучшей полирующей способностью для высокохромистых сталей обладает электролит, состоящий из 3 частей фосфорной кислоты и 1 части олеума при продолжительности полировки 20—30 мин., плотности тока $\sim 20 \text{ а/дм}^2$ и температуре $70-75^\circ$.
Как показали исследования, съем металла в этом электролите несколько больше ($\sim 1,8 \text{ мк/мин}$), чем в фосфорносернохромовом электролите, содержащем хромовый ангидрид. В последнем случае он равен $\sim 1,5 \text{ мк/мин}$.
Для подтверждения приведенных рекомендаций представляют интерес результаты замеров микрошероховатости (таблица 2), а также фотографии (рис. 1—4).

Таблица 2

Данные замеров высоты (H) микрошероховатостей поверхности образцов после различных видов обработки

Обработка поверхности	$\frac{H_{\text{макс.}} - H_{\text{мин.}}}{H_{\text{ср.}}}$, мк
Химическое травление	21,87—15,67 19,01 24,70—8,55
Электролитическое травление (10 минут, 20° 20 а/дм ²)	15,67 14,25—9,97
Механическая шлифовка	12,23 12,7—9,2
Механическая полировка	12,01 28,97—9,50
Электрополировка в электролите № 1 — 6 минут	20,56 20,42—7,50
9 "	12,80
12 "	20,42—13,30 14,12
15 "	10,45—7,12 8,07
30 "	10,45—7,12 8,90
Электрополировка в электролите № 2 — 6 минут	23,75—14,25 18,75
9 "	18,05—10,45 14,24
12 "	19,95—9,50 14,13
15 "	18,87—12,72 15,25
30 "	12,35—4,75 9,50

Эти данные позволяют сделать следующие выводы:

- Несмотря на относительно небольшую высоту рельефа химически травленной поверхности, последняя чрезвычайно неоднородна. На фотографии (рис. 1, а) все линии прерваны, т. е. углубления поверхности столь глубоки, что не попадают в фокус. Указанное, по-видимому, обусловлено тем, что травление поверхности происходит неравномерно и с определенным перетравом питтингового характера. При электролитическом травлении рельеф поверхности меньше, она более ровная (рис. 1, б) и без перетрава.
- Высота рельефа шлифованной (рис. 2, а) и механически полированной поверхности относительно невелика. Однако, фотография (рис. 2, б) подтверждает образование на ней значительного количества рисок.
- Исследования состояния поверхности после 3, 6, 9, 12, 15 и 30 минут электрополировки показали, что при увеличении продолжи-

тельности ее происходит сглаживание рельефа поверхности электрополируемого металла (рис. 3—4).

Однако, электрополировка в обоих исследованных электролитах протекает различно: на поверхности образцов, электрополированных в фосфорносерническом, содержащем хромовый ангидрид, электролите, уже после 15 мин. полировки появляются небольшие углубления (рис. 3, б), т. е. отмечается незначительный питтинг. При электрополировке в течение 30 мин. в том же электролите наблюдается уже значительный питтинг на поверхности электрополируемого металла (рис. 3, в).

При электрополировке же в электролите, состоящем из фосфорной кислоты и олеума, шестиминутной электрополировки недостаточно (рис. 4, а), заметное сглаживание поверхности отмечается после 9 мин. полировки; причем при дальнейшем увеличении продолжительности процесса высота микрошероховатостей уменьшается, по-

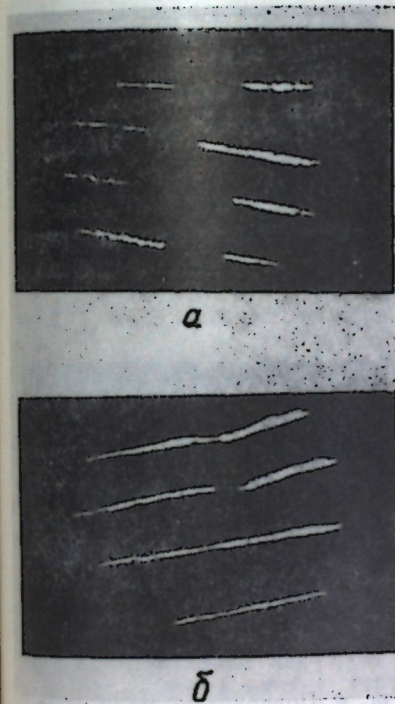


Рис. 1. Поверхность стали:
а — после химического травления, б — после электрохимического травления.

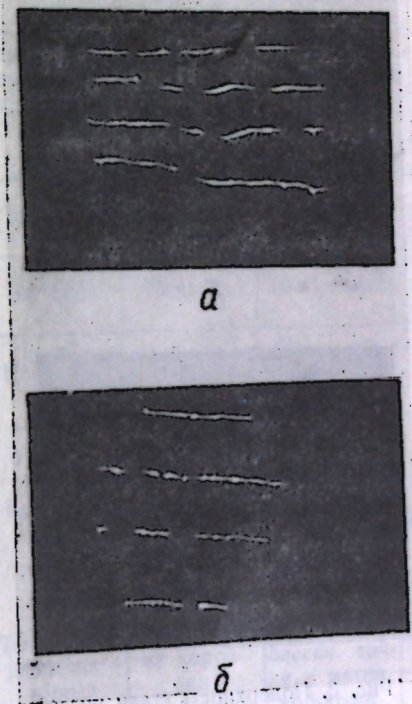


Рис. 2. Поверхность стали:
а — после механической шлифовки,
б — после механической полировки.

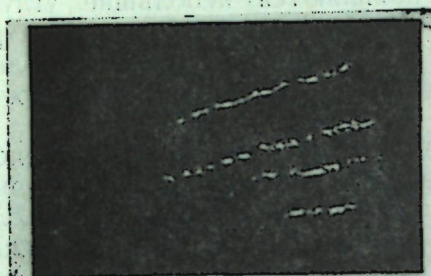
тельность металла делается более гладкой (рис. 4, б), без каких-либо следов перетрава даже при электрополировке в течение 30 мин. (рис. 4, в).

Необходимо отметить, что указанное преимущество электролита, состоящего из фосфорной кислоты и олеума, имеет место только при минимальном содержании воды в нем. Поэтому, как было установлено рядом опытов, электрополируемые изделия следует заворачивать в ванну сухими, чтобы не вносить в нее воды.

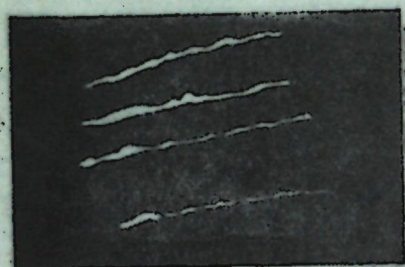
4. Высота микрошероховатостей на механически полированной поверхности приблизительно такая же, как и при электрополировке в течение 12—15 мин. в фосфорнокислом электролите, содержащем олеум. Однако, на поверхности электрополированной стали риск

не наблюдается, в то время как механически полированная сталь сплошь покрыта рисками (рис. 2, б).

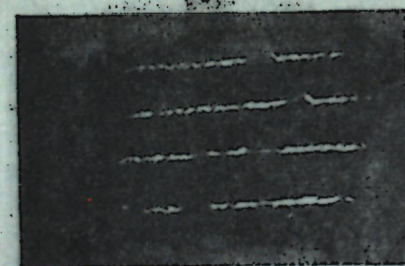
Таким образом, данные исследования поверхности подтверждают рекомендацию приведенного выше режима электрополировки.



а

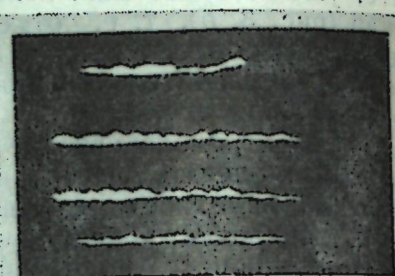


б



в

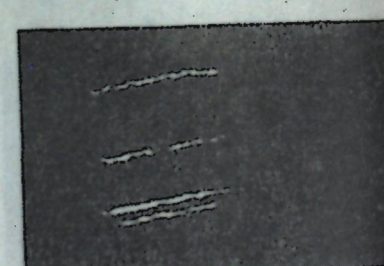
Рис. 3. Поверхность стали после электрополировки в электролите № 1: а — в течение 6 минут, б — в течение 15 минут, в — в течение 30 минут.



а



б



в

Рис. 4. Поверхность стали после электрополировки в электролите № 2: а — в течение 6 минут, б — в течение 15 минут, в — в течение 30 минут.

Можно также отметить, что испытания показали возможность полировки в рекомендуемом электролите сталей марок 1Х13, 2Х13, Х25, Х28 и ряда марок углеродистых сталей.

3. Коррозионные испытания

Как указывалось выше, детали из высокохромистых сталей предназначаются для работы в дистиллированной воде при высоких температуре и давлении. Поэтому коррозионные испытания предполагалось проводить в автоклавах при заданных температуре и давлении. Такая методика исследования оказалась несостоятельной, так как было отмечено несовпадение результатов испытания в автоклавах с данными эксплуатации изделий на практике. Как уже

указывалось, в последнем случае уже после 2—3 суток работы изделия подвергались сильной коррозии, в автоклаве же даже после 5 суток испытания коррозия практически отсутствовала. Это несовпадение результатов лабораторных испытаний с практическими данными, по-видимому, обусловлено различным содержанием кислорода в реакционной среде — в автоклаве кислород быстро расходуется и не возобновляется, а на практике поступающая вода, максимально насыщена кислородом. Поэтому дальнейшие коррозионные испытания полированных колец проводились в открытых сосудах при перемешивании (шпиндельный аппарат) дистиллированной воды (температура 90°).

После 100 часов испытания изменение в весе всех колец, кроме механически полированных, отсутствовало или было столь незначительным, что укладывалось в ошибку эксперимента. Значительно более характерным, чем величины потери веса, являются данные по изменению состояния поверхности колец во время и после коррозионных испытаний, приведенные в таблице 3. В этой же таблице

Состояние поверхности образцов, количество железа в дистиллированной воде (90°, перемешивание) после коррозионных испытаний

Таблица 3

Характер обработки	Состояние поверхности после испытаний в течение:				Содержание железа мг/л
	25 часов	50 часов	75 часов	100 часов	
Электрополировка в фосфорносернистом, содержащем хромовый ангидрид, электролите. Продолжительность 15 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Следы коррозии	1,3
Электрополировка в фосфорносернистом, содержащем хромовый ангидрид, электролите. Продолжительность 30 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	0,20
Электрополировка в электролите: фосфорная кислота с олеумом, продолжительность 6 мин.	Точки коррозии на торцах	Точки коррозии на торцах	Точки и пятна на коррозии	Потеря блеска, точки и пятна коррозии	2,3
То же, 9 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет, но некоторая потеря блеска	1,2
То же, 12 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет, но некоторая потеря блеска	0,8
То же, 15 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет. Блеск сохраняется.	0,044
То же, 30 мин.	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Коррозии нет	Следы
Полировка механическая	Коррозия на торцах	Коррозия по всей поверхности	Коррозия по всей поверхности	Сильная коррозия	5,7

для сравнения приведены результаты анализа на содержание железа в реакционной воде после испытания в ней в течение 100 часов колец общей площадью 150 см^2 .

Испытания показали, что на механически полированных кольцах уже после 25 час. испытания отмечаются следы коррозионных поражений, резко увеличивающихся с увеличением продолжительности опыта. Соответственно этому содержание железа в воде после испытания было относительно высоким и равнялось $5,7 \text{ мг/л}$.

На кольцах, электрополированных в течение 15 мин. в фосфорно-серноокислом, содержащем хромовый ангидрид, электролите, после 100 час. испытания отмечается появление коррозии (количество железа в реакционной воде $1,3 \text{ мг/л}$), а при электрополировке в течение 30 мин. и той же длительности испытания коррозия отсутствует (количество железа в реакционной воде $0,2 \text{ мг/л}$). В случае электрополировки в электролите, содержащем 3 части фосфорной кислоты и 1 часть олеума, отсутствие коррозии после 100 час. испытаний в воде отмечается уже на образцах, полированных в течение 9—12 мин. Однако на этих образцах имеет место некоторая потеря блеска, и количество железа в реакционной воде соответственно равно $1,2—0,8 \text{ мг/л}$. Образцы, полированные в течение 15 мин., не корродируют и не теряют металлического блеска, поэтому количество железа в воде невелико ($0,044 \text{ мг/л}$) и, наконец, образцы, полированные в течение 30 мин., совершенно стойки и в реакционной воде обнаруживаются только следы железа.

Приблизительно такие же данные были получены при испытании образцов 17-процентной хромистой стали.

4. Выводы

При сопоставлении данных коррозионных испытаний с данными исследования чистоты поверхности металла, а также определением съема металла при электрополировке 13- и 17-процентных хромистых сталей можно установить:

1. Электрополированные стали коррозионно стойки, а механически полированные не стойки в дистиллированной воде при указанных выше условиях испытания.

2. Чистота поверхности полированных сталей должна быть не ниже 6-го класса (ГОСТ 2787-51), т. е. высота микрорельефа поверхности ($H_{\text{ср}}$) не должна превышать 10 мк . Однако, при тех же значениях H коррозионная стойкость механически полированных сталей значительно ниже коррозионной стойкости электрополированных. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено тем, что повышение коррозионной стойкости нержавеющей сталей при полировке обусловлено не только сглаживанием микрошероховатостей на поверхности металла и образованием на последней более качественной окисной пленки, но и характером кристаллической решетки поверхностных, обращенных к реакционной среде, слоев металла. Известно, что коррозия металла тем больше, чем больше разница в ориентации кристаллов, образующих наружные слои решетки. Механическая полировка не только не исправляет указанного положения, но даже усиливает его за счет создания наклепа поверхности металла. При электролитической же полировке происходит растворение наружных слоев металла (с наибольшей искаженностью решетки), поэтому строение решетки делается более правильным, и коррозионная стойкость металла возрастает.

3. Из двух исследованных электролитов лучшие результаты дает применение электролита, состоящего из 3 частей фосфорной кислоты и 1 части олеума.

4. Для достижения достаточной коррозионной стойкости в указанных условиях съем металла при электрополировке электротравленной поверхности должен равняться $25—30 \text{ мк}$ на сторону.

Можно отметить, что применение электрополировки по режиму, разработанному НИИХИММАШем для изделий из хромистых сталей, обеспечило их полную коррозионную стойкость в бидистиллированной воде при повышенных температуре и давлении. Эти изделия работают уже около 1,5 лет без каких-либо признаков коррозии.

К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ПАССИВИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

З. А. Иофа

Московский университет им. М. В. Ломоносова

В связи с вопросом о пассивировании металлов и их электрополировке могут представлять интерес некоторые результаты опытов из работы М. М. Никифоровой по изучению механизма пассивирования свинца в растворах кислот.

Если анодно поляризовать металл током, который выше критического значения, зависящего от температуры, состава и концентрации кислоты, то, как известно, через некоторый промежуток времени он пассивируется. В случае свинца в кремнефтористоводородной кислоте на гальваностатической кривой потенциал — время мы видим вначале участок, отвечающий растворению активного свинца, через некоторое время быстрое повышение потенциала до 10—15 вольт и затем такое же быстрое спадание его примерно до 3 вольт.

Можно показать, что пассивации предшествует образование пористой фазовой пленки из основной свинцовой соли, обладающей большим омическим сопротивлением. Благодаря высокой плотности тока в порах потенциал достигает значения, при котором образуется двуокись свинца, обладающая хорошей электронной проводимостью. На участках, покрытых PbO_2 , начинает проходить ток с выделением кислорода. Слой из двухвалентной соли свинца при этом растворяется и взамен его весь электрод покрывается пористым слоем из двуокиси свинца. Прохождение тока на таком запассивированном свинце приводит к выделению кислорода с одновременным наращиванием слоя PbO_2 . После размыкания тока потенциал анода спадает, однако не до значения активного свинца; на кривой потенциал — время образуется площадка, которая сохраняется тем дольше, чем выше была плотность тока и дольше он проходил через запассивированный свинцовый анод. Аналогично протекает пассивация в серной и некоторых других кислотах.

Иную картину пассивации свинца можно наблюдать при анодной поляризации свинца в борфтористоводородной и хлорной кислотах. При анодной пассивации свинца в этих кислотах на кривой потенциал — время мы также видим участок для активного свинца и через некоторое время резкое повышение потенциала до 6—10 вольт, однако последний долгое время остается при этом значении

или медленно повышается. При прохождении тока кислород не выделяется; свинец количественно растворяется по току с образованием двухвалентных ионов свинца. Отсутствие спада потенциала на кривой потенциал — время при всех исследованных условиях (температуры от 20° до 40°, концентрации HClO_4 до 11,5 н. и HBF_4 до 8 н. при анодной поляризации током до 150 мА/см^2) свидетельствует о том, что на поверхности анода двуокиси свинца не образуется. Это следует также из того, что при размыкании тока потенциал немедленно переходит к значению для активного свинца, без какой-либо задержки на кривой.

Интересно отметить тот факт, что в этих двух кислотах пленка из свинцовой соли, образующаяся на поверхности анода, способна полировать поверхность свинца, в чем можно убедиться, если анод извлечь из раствора под током и сполоснуть водой.

Из этих опытов можно сделать вывод, что необходимым условием для электролитической полировки является образование плохо проводящей, непористой, квазигидкой пленки из двухвалентного соединения свинца. В случае же образования в первой стадии пассивации малоподвижной, пористой пленки электролитической полировки не происходит.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕТАЛЛОВ

К. Е. Воробьев, А. С. Талалина, В. А. Воскресенский

Важнейшим условием технического прогресса нашей промышленности является своевременное внедрение новейших достижений передовой научной мысли, новых изобретений и открытий.

Одним из таких достижений технической мысли является открытие возможности электролитической полировки металлов и сплавов.

Не заменяя полностью механических способов чистовой обработки металлов, электрополировка в ряде случаев облегчает получение необходимого качества поверхности, повышает коррозионную устойчивость изделий и снижает трудоемкость процесса. Особенно эффективна электрополировка применительно к изделиям сложного профиля, где применение методов механической полировки часто совершенно невозможно.

В настоящее время по электролитической полировке опубликовано значительное количество руководств, где сообщается множество рецептов и приводятся режимы электрополировки разнообразных металлов и сплавов. Однако, применение того или иного рекомендуемого метода зависит от целого ряда факторов: марки металлов, формы и типа изделий, характера предварительной подготовки поверхности, источника тока, качества исходного сырья и т. п.

Нами проведена работа по разработке и внедрению некоторых методов электрополировки.

1. Электрополировка деталей из нержавеющей стали Ж-3

Изделия перед началом электрополировки механическим путем должны быть освобождены от окалин.

Электрополировка производится в электролите и по режиму, приведенному в таблице 1.

Таблица 1

Состав электролита	Режим процесса
H_3PO_4 — 73–77%	Уд. вес электролита 1,65–1,70
H_2SO_4 — 8–10%	Температура 70–80°
CrO_3 — 4–6%	Напряжение 7–8 в
H_2O — остальное	D_a 35–50 а/д.м^2
	Время 5–10 мин.

II. Снятие заусенцев с деталей сложного профиля (шестерни), изготовленных из нержавеющей стали Ж-3

Снятие заусенцев производится в электролите и по режиму, приведенным в таблице 1.

III. Электрополировка изделий сложного профиля, изготовленных из нержавеющей стали ЭИ-100

Состав стали ЭИ-100, в процентах: углерода 0,15—0,30; марганца 8—10; хрома 12—14; никеля 3,7—5; кремния до 0,8.

Состав электролита и режим электрополировки приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав электролита	Режим процесса
H_2SO_4 — 60—70%	Температура 40—70°
CrO_3 — 35—40%	Напряжение 12—15 в
	D_a 25—30 а/д.м ²
	Время 2—5 минут

Зона анодного пространства отделяется от зоны катодного пространства керамической полупроницаемой перегородкой. Изделия после электрополировки имеют зеркальный блеск.

IV. Электрополировка изделий из алюминиевого сплава (алюминия около 98%, марганца до 2%)

Электрополировка производится в электролите и по режиму, приведенным в таблице 2.

V. Электрополировка деталей из медного сплава ЛС-59-1, полученных литьем под давлением

При электрополировке полностью удаляется окалина и детали приобретают блеск. Электрополировка в данном случае является конечной технологической операцией перед сборкой узлов.

Вследствие сложности профиля деталей механическая полировка совершенно невозможна.

Электрополировка производится в электролите и по режиму, указанным в таблице 3.

Таблица 3

Состав электролита	Режим процесса
H_3PO_4 уд. веса 1,55—1,65	Температура 20—40°
	Напряжение 10—12 в
	D_a 20—25 а/д.м ²
	Время 5—10 мин.

VI. Электрополировка гальванических серебряных покрытий по латуни и меди

Детали сложного профиля из латуни Л-68 подвергаются серебрению непосредственно, детали из латуни ЛС-59-1 предварительно покрываются медью.

Покрытие серебром и последующая электрополировка может производиться по двум вариантам.

Вариант А

Изделия покрываются серебром в электролите состава:

$AgNO_3$ — 35—50 г/л
 KCN общ. — 38—70
 KCN своб. — 20—35

при этом толщина покрытия дается на 2—3 мк больше заданного предела. После этого, не вынимая изделий из ванны, переключаются полюса источника тока и производится электрополировка изделий в том же электролите по режиму, приведенному в таблице 4.

Таблица 4

Состав электролита	Режим процесса
$AgNO_3$ — 35—50 г/л	Температура 18—25°
KCN общ. — 38—70	Напряжение 4—6 в
KCN своб. — 20—35	D_a 8 а/д.м ²
	Время 1—12 мин.

Периодичность переключения полюсов источника тока 1:4 (1 минута под током и 4 мин. без тока). Соотношение площади анода к площади катода около 3:1. Процесс осуществляется без перемешивания. Съем металла при хорошем контактировании деталей около 2—3 мк.

В результате электрополировки поверхность деталей приобретает зеркальный блеск.

Вариант Б

Покрытие деталей серебром производится в электролите состава:

$AgNO_3$ — 32 ± 2 г/л
 KCN общ. — 52 ± 3
 KCN своб. — 20 ± 2
 K_2CO_3 — 0—30

по обычному режиму.

Затем переключаются полюса источника тока и в том же электролите производится электрополировка по режиму, приведенному в таблице 5.

Таблица 5

Состав электролита	Режим процесса
$AgNO_3$ — 32 ± 2 г/л	Температура 18—25°
KCN общ. 52 ± 3	Напряжение 4—6 в
KCN своб. 20 ± 2	D_a 6—8 а/д.м ²
K_2CO_3 0—30	Время 2—3 мин.

Периодичность переключения тока 1:1 (1 мин. под током и 1 мин. без тока). Процесс осуществляется без перемешивания. Соотношение площади анода и катода около 3:1. Съем металла при хорошем контактировании деталей не превышает 2—3 мк.

Преимуществом процесса электрополировки серебряных покрытий по сравнению с механической полировкой является меньшая трудоемкость, возможность полировки изделий сложного профиля и отсутствие потерь серебра при электрополировке.

В настоящее время проводится опытная работа по разработке метода электрополировки изделий из углеродистых сталей, что позволит частично устранить, в частности, весьма трудоемкую операцию механической полировки перед хромированием рабочих поверхностей пресс-форм и других аналогичных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947 г.
2. Богорад Л. Я. Электролитическая полировка металлов, Машгиз, 1952 г.

К ВОПРОСУ О НИЗКОАМПЕРНОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

А. В. Фортунатов, А. В. Финкельштейн

Саратовский государственный университет

В начале нашего выступления мы хотели бы заметить, что полностью поддерживаем т. Галушко в его утверждении о целесообразности исследования процесса электрополировки методом снятия кривых потенциал анода — время при постоянной плотности тока.

Нами [1] в 1952 году было показано, что установить зависимость потенциала анода от плотности тока при электрополировке меди и латуни в ортофосфорной кислоте обычным методом (наблюдением за изменением потенциала анода при последовательном увеличении или уменьшении плотности тока) не удастся. Причина этого кроется в том, что при электролитической полировке потенциал анода достигает своей устойчивой, отвечающей данным условиям, величины не тотчас же после включения поляризующего тока, а через некоторые, различные для разных температур, концентраций электролита и плотности тока отрезки времени. Поэтому, чтобы получить наиболее правильные вольтамперные кривые, мы [1, 2, 3] наблюдали весь процесс перехода от потенциала покоя к устойчивой поляризации, т. е. устанавливали ход изменения потенциала анода во времени при постоянной плотности тока. На основании серии кривых, снятых указанным образом для данной температуры и концентрации электролита, но для различных плотностей тока, устанавливалась зависимость потенциала анода от плотности тока.

Кривые потенциал — время представляют также и самостоятельный интерес, так как из них вытекают некоторые указания на химизм отдельных стадий электрохимического процесса, протекающего на аноде при электрополировке.

Далее нам хотелось остановиться на некоторых данных, полученных при изучении качества электрополированной поверхности металлов методом диффузного и зеркального отражения света на приборе, описанном нами ранее [4, 5].

В целях выяснения последовательности растворения отдельных элементов поверхности металла при электрополировке, мы располагали исследуемый образец таким образом, чтобы риски, возникшие при механической обработке, находились под различными углами к плоскости дуги, по которой перемещается фотоэлемент и источник света.

Зависимость доли диффузно-отраженного света (% ф) от положения образца выражается ломаной кривой (см. рис. 1).

Очевидно, чем острее угол на кривой $\% \varphi = f(\alpha)$, тем глубже риски на исследуемой поверхности, а при одинаковом угле излома различие в долях диффузного отражения определяется рельефом сторон рисок, т. е. субмикрорельефом поверхности.

Из кривых 1, 2 и 3 рис. 1 видно, что электрополировка медного образца в ортофосфорной кислоте удельного веса 1,55 при напряжении на клеммах ванны в 1,2 вольта, длившаяся менее 15 минут, не приводит к сглаживанию рисок, в то время как субмикрорельеф сглаживается. (Аналогичная картина наблюдалась нами для полировки при напряжениях на ванне в 1,4 в; 1,6 в; 1,8 в и 2 в.) Но субмикрорельеф обусловлен наличием на стенках рисок мельчайших выступов, пиков и гребешков, возникших при механической обработке и представляющих собой конгломераты из нагроможденных друг на друга несовершенных кристаллических элементов, являющихся вследствие своего строения и энергетического состояния наиболее активными в микрокристаллическом смысле. При более длительной полировке начинается и микро-рельеф.

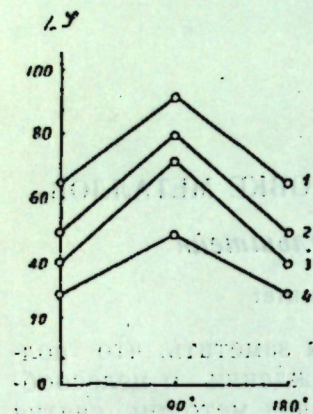


Рис. 1. Значение доли диффузно-отраженного света в зависимости от положения образца.

1 — для травленного образца, 2, 3, 4 — для электрополированного при напряжении 1,2 в H_3PO_4 уд. веса 1,55 в течение 10, 15, 45 минут.

Диффузионное и конвективное удаление продуктов анодного растворения от анода и образование обогащенного этими продуктами прианодного слоя тоже безусловно играет определенную роль при электролитической полировке металлов.

На рис. 2 видны потоки обогащенного продуктами анодного растворения электролита.

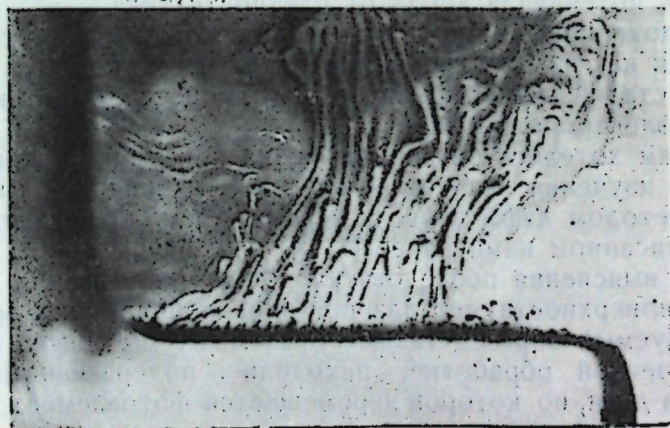


Рис. 2. Медный электрод, поляризованный анодом в H_3PO_4 уд. веса 1,5.

Если расположить анод горизонтально над катодом (используя ячейку, приведенную на рис. 3), то удаление продуктов растворения будет облегчено, и для достижения потенциалов анода, при которых протекает электрополировка, потребуется плотность тока в 2—2,5 раза большая, чем при вертикальном положении анода. При положении анода горизонтально под катодом, вследствие затруднения в удалении продуктов растворения от анода, при плотностях тока в 2—3 раза меньших, чем те, при которых идет полировка вертикально расположенного анода, потенциал анода, быстро пройдя значения, соответствующие стадиям полировки, достигнет такой величины, при которой на аноде идет процесс выделения кислорода.

Сказанное подтверждает мнение многих авторов, которые считают, что в условиях, наиболее благоприятных для удаления продуктов растворения от анода, полировка идет при более высоких плотностях тока, чем в условиях менее благоприятных, хотя потенциалы, при которых протекает процесс, во всех случаях почти одинаковы.

Влияние таких факторов, как режим плотность тока, температура и т. п., состав электролита, физико-химические свойства металла, на поведение поляризованного электрода бесспорно. Но механизм электродного процесса, как нам кажется, может быть уяснен только при учете всех этих факторов в их неразрывной связи. Связующим звеном в данном случае, по нашему мнению, должен служить химизм процесса, протекающего на электроде, так как поведение последнего в конечном счете определяется совокупностью электрохимических реакций, протекающих на нем.

Знание всех стадий электрохимического процесса, протекающего на электроде, и влияния указанных выше факторов на отдельные стадии дает нам возможность представить поведение электрода при тех или иных условиях, т. е. возможность построить более или менее полную картину изучаемого процесса.

Обобщающая теория процесса электрохимической полировки, охватывающая все многообразие вариантов осуществления этого процесса для различных металлов и сплавов, пожалуй, еще не может быть создана в настоящее время. Но для низкоамперной полировки

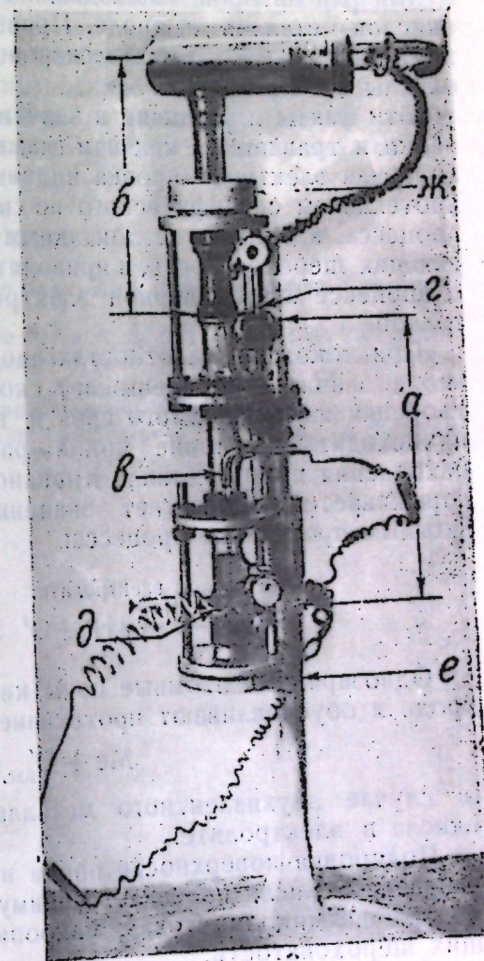


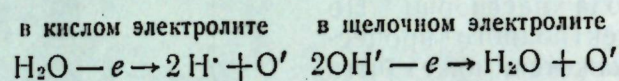
Рис. 3. Электролитическая ячейка: а — анодное пространство, б — катодное пространство, в — капиллярная мембрана, г — микропористая мембрана, д — прижатый к торцу трубки анод, ж — зажимной винт анода, з — зажимной винт микропористой мембраны и соединения анодного и катодного пространств ячейки.

индивидуальных металлов в простых по составу электролитах, как нам кажется, намечается некоторая общность, если исходить из общей точки зрения, высказанной выше.

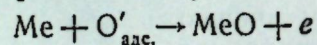
В работе А. Т. Ваграмяна и А. П. Попкова и в их докладе убедительно показано, что электрополировка серебра в цианистой ванне идет только тогда, когда потенциал анода достигает значений, при которых на аноде идет образование окиси серебра. Нами показано, что при электрополировке меди в H_2PO_4 идет образование окиси меди. Джонс и Терск наблюдали образование окисной пленки на аноде при полировке свинца в ацетатной ванне. Можно указать целый ряд авторов, наблюдавших при электрополировке образование окислов металлов на аноде. Причем образование окислов на аноде идет лишь при режимах электрополировки, а при анодном травлении окислы не образуются.

Эти факты и различие в значениях потенциалов анодной полировки и травления, как нам кажется, указывают на то, что низкоамперная электрополировка индивидуальных металлов обусловлена протеканием специфического по своему химизму электрохимического процесса, а отнюдь не локальным травлением участков, обуславливающих шероховатость, и приводят нас к следующему представлению о процессе низкоамперной электрополировки индивидуальных металлов.

При некоторых плотностях анодного тока скорость растворения анода значительно превышает скорость удаления продуктов растворения из прианодного слоя и в последнем в результате этого происходит накопление ионов растворяющегося металла. По мере накопления ионов металла в прианодном слое потенциал анода облагораживается и достигает значений, при которых становится возможным протекание процесса:



Однозарядные атомные ионы кислорода адсорбируются на электроде и обуславливают протекание процесса



(в случае двухвалентного металла) с последующим растворением окисла в электролите.

Полировка поверхности анода вызывается тем, что процесс образования окисла протекает преимущественно и с наибольшей скоростью на микровыступах, микропиках и гребешках, обуславливающих шероховатость.

Большая скорость процесса растворения по предлагаемой схеме на указанных участках имеет своей причиной следующие два фактора:

а) микровыступы, микропики и гребешки обладают повышенным, по сравнению со впадинами, запасом поверхностной энергии, так как они образованы углами, ребрами, недостроенными, а иногда и разрушенными элементами кристаллической решетки.

Повышенный запас поверхностной энергии повышает адсорбционную способность этих участков, благодаря чему посадка атомных ионов кислорода, очевидно, идет на них преимущественно;

б) работа выхода иона из кристаллической решетки на выступах и пиках меньше, чем во впадинах.

Таким образом, по нашему мнению, низкоамперная электрополировка обусловлена протеканием на аноде специфического по своему химизму электрохимического процесса, благодаря которому раство-

рение анода при электрополировке происходит не в результате непосредственного перехода ионов металла с электрода в раствор, как при электрохимическом травлении, а через образование промежуточных соединений (в случае меди — CuO , серебра — Ag_2O и т. д.) с последующим их растворением в электролите.

Образование обогащенного продуктами анодного растворения прианодного слоя необходимо предшествует процессу полировки. Но роль этого слоя заключается отнюдь не в локальной пассивации впадин, а в создании необходимых концентрационных условий, для достижения анодом таких значений потенциала, при которых становится возможным протекание специфического для электрополировки электрохимического процесса.

Повышенная активность выступов, пиков и гребешков, а не их геометрические преимущества, как справедливо указывает Г. С. Воздвиженский, обеспечивает наибольшую скорость протекания этого специфического процесса на них, что и приводит к сглаживанию поверхности анода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фортунатов А. В., Финкельштейн А. В. Ученые записки Саратовск. гос. ун-та, 30, 40 (1952).
2. Фортунатов А. В., Финкельштейн А. В. ДАН СССР, 90, 823 (1953).
3. Фортунатов А. В., Финкельштейн А. В. Ученые записки Саратовск. гос. ун-та, 42, 17 (1955).
4. Фортунатов А. В. Вестник машиностроения, 1953, 7.
5. Фортунатов А. В. Ученые записки Саратовского гос. ун-та, 42, 2 (1955).

ДИСКУССИЯ

ДИСКУССИЯ

А. Н. Фрумкин

Как мне кажется, сглаживание поверхности, доходящее до устранения неровностей почти молекулярных размеров, которое можно достигнуть с помощью электрополировки, трудно объяснить, принимая во внимание действие только какого-то одного фактора. Я хотел бы обратить внимание на возможность механизмов электрополировки, построенных на сочетании действия двух факторов, которые должны были бы быть особенно эффективными.

Представим себе, например, что имеется диффузионное ограничение по воде, т. е. что молекулы воды поступают к поверхности металла по мере своей диффузии через некий приэлектродный слой. Они будут в несколько большем количестве поступать к выступам, чем к впадинам. Предположим далее, что кинетика анодного процесса пассивации металла сильно зависит от содержания воды. В этом случае выступы должны значительно скорее растворяться.

В другом варианте можно было бы предположить, что в зависимости от скорости поступления воды к поверхности нормируется скорость растворения и, следовательно, толщина пассивирующего слоя, так что благодаря этому пассивирующий слой на выступах оказывается несколько тоньше, чем во впадинах, подобно тому, как это предполагается, например, Щиголевым. Допустим далее, что растворение металла происходит через этот пассивирующий слой и скорость его определяется градиентом потенциала в пассивирующем слое, от которого зависит скорость миграции катионов навстречу анионам в растворе. Так можно представить себе, каким образом усиливается эффект, зависящий от разности в длине путей диффузии благодаря влиянию одного из факторов на какую-либо стадию собственно электрохимического процесса. Отнюдь не утверждая, что конкретные иллюстрации, которые здесь даны, правильны или удачны, я только хотел указать путь, по которому, возможно, следует искать объяснение особенностей процесса электрополировки.

По докладу П. М. Федаша

Для применения к вращающимся электродам уравнения В. Г. Левича, если ток еще не достиг значения предельного тока диффузии, необходимо соблюдение условия эквипотенциальности. В этом смысле вращающийся электрод ничем не отличается от всякого другого. Можно сказать, что его особенности чисто гидродинамические, но не затрагивают вопроса о распределении линий тока в объеме электролита. В случае, если плотности тока таковы, что омические па-

дения потенциала достигают значительных размеров, как это, вероятно, имело место в описанных опытах, а вспомогательный электрод находится под вращающимся диском в плоскости, параллельной последнему, поляризация у периферии диска должна быть больше, чем в центре. В этих условиях переход к режиму электрополировки должен наступить по краям диска при меньшем наложенном напряжении, чем переход в центре диска.

По докладу *В. П. Галушко*

Я думаю, что указание на наличие связи между падающей характеристикой поляризационной кривой и возникновением колебаний в электрохимических системах правильно. Однако, само по себе существование падающей характеристики еще недостаточно для возникновения колебаний. Так, при отсутствии заметных омических падений потенциала в системе с помощью потенциостатической схемы можно снять полную поляризационную кривую с падающей характеристикой без того, чтобы состояние электрода сделалось неустойчивым. Иначе обстоит дело, если наличие значительных омических сопротивлений приводит к неравномерной поляризации электрода. Теоретическая обработка этого вопроса проводится в настоящее время в Институте физической химии АН СССР.

По докладу *С. В. Горбачева*

С. В. Горбачев правильно указал, что при рассмотрении роли движения жидкости надо учитывать эффекты, которые были названы в его докладе эффектами обволакивания. Эти эффекты заключаются в том, что на определенную часть электрода поступает струя раствора, которая уже претерпела изменения в своем составе, проходя ранее над другими его участками. При определении поляризуемости различных участков электрода они могут иметь большое значение, сравнимое со значением чисто геометрических факторов. Я хотел бы заметить, что эти вопросы уже подвергались в литературе детальному рассмотрению, особенно в связи с проблемой возникновения так называемых полярографических максимумов.

К. П. Баташев

В своем выступлении А. Н. Фрумкин высказал сомнение о существовании в процессе электролитической полировки различного градиента электрического поля у отдельных неровностей поверхности анода.

Я полагаю, что если мы имеем различие в градиенте электрического поля при катодном осаждении металла, в результате чего образуются микронаросты, то нет оснований сомневаться в аналогичном явлении у анода.

Что касается роли фазовой пленки (доклад А. П. Попкова), образующейся в процессе электрополировки на поверхности анода, то большинство опытов указывают на ее отрицательную роль при обычных электрических режимах процесса.

Оптимальное выравнивание поверхности в процессе электрополировки имеет место только при потенциале анода, обеспечивающем подавление электрохимического различия у отдельных структурных составляющих полируемого металла.

Следовательно, электрический контроль процесса электрополировки целесообразнее осуществлять по величине анодного потенциала.

А. Т. Ваграмян

На этом совещании механизм электрополировки рассматривался с различных точек зрения. Наличие различных точек зрения оценивалось многими выступающими, как недостаток и слабость существующих теорий электрополировки металлов. Следует отметить, что существование различных теорий прежде всего показывает, что явление электрополировки представляет собой один из сложнейших процессов электрохимии, который, естественно, не может быть объяснен в рамках одной теории.

Указанные теории освещают разные стороны этого вопроса и дополняют друг друга, поэтому не следует резко противопоставлять их.

Мне хотелось бы привести интересный пример из области теорий перенапряжения водорода, где две теории — рекомбинационная и замедленного разряда — длительное время противопоставлялись друг другу. В настоящее время общепринятым является то, что при выделении водорода на таких металлах, как ртуть и палладий, в первом случае наблюдаемое перенапряжение удается полностью объяснить теорией замедленного разряда, а во втором случае — рекомбинационной теорией. Таким образом, применимость обеих теорий является очевидной.

В дискуссии также отмечалось, что взгляды некоторых авторов резко меняются со временем. Однако в этом нет ничего плохого, так как новые исследования и экспериментальные факты все время обогащают наши знания в этой области. Поэтому, естественно, наши взгляды на механизм этого процесса будут углубляться и изменяться.

Настоящее совещание показало, что методика исследования электрополировки металлов находится на высоком научном уровне. Из докладов видно, что при изучении механизма электрополировки металлов применяется много разнообразных новых методов, и это очень отрадно.

Из изложенных здесь материалов также видно, что проведена большая научно-исследовательская работа, имеющая огромное научное и прикладное значение.

В заключение хочу отметить хорошую организационную работу и поблагодарить всех организаторов настоящего совещания.

В. П. Галушко

Мою задачу — уложиться в 10 минут — значительно облегчил Н. В. Гудин; против того, что он здесь высказал, у нас нет возражений. Могут быть только мелкие замечания непринципиального характера.

Мне кажется, очень важно подчеркнуть, что при изучении электрополировки обойтись без учета гидродинамики, конвективной диффузии принципиально невозможно. Собственно говоря, ни к одному электродному процессу мы не можем подойти не пробивши, так сказать, этот слой гидродинамики или диффузии, как здесь было выражалось. Концентрационную поляризацию необходимо либо устранить, если возможно, либо учитывать.

Особенно важно то, что ведь сегодня мы имеем хорошо разработанную теорию этих явлений, которая позволяет осуществить во многих случаях количественный подход и в большинстве случаев — качественный. Всегда можно оценить, какого порядка толщина диффузионного слоя и т. п. Эти работы В. Г. Левича и школы

А. Н. Фрумкина хорошо проверены на опыте. Здесь настолько установлены основные закономерности, что можно совершенно твердо на них опираться.

Мне кажется, сейчас уже является желательным и своевременным переход к количественному описанию электрополировки, по крайней мере, в отдельных случаях.

О выборе режима. К. П. Баташев справедливо заметил одну неясность в моем предыдущем выступлении: как правильнее регулировать процесс полировки, по току или потенциалу. Например, заводской работник получает рецепт электролита и режим полировки. Он старается очень строго воспроизвести все условия и рекомендованную плотность тока, а полировки-то и нет. Это сплошь и рядом бывает. К. П. Баташев рекомендует регулировать электрополировку по потенциалу. Это лучше до некоторой степени, но производственники редко измеряют потенциал сравнительным электродом. А напряжение на ванне не всегда обеспечивает протекание полировки. Мне кажется, это очень убедительное доказательство того, что для электрополировки важна не столько величина плотности тока или напряжения, сколько наличие предельного тока. Рецепт дает, например, 10 а/дм^2 , а производственник несколько изменил размеры ванны, температуру, геометрические условия, и этот ток перестал быть предельным током, поэтому полировка не идет.

Вот именно с этой целью мы предлагаем метод кривых потенциал — время при постоянных силах тока. Он позволяет выбрать ту область токов и потенциалов, в которой нужно вести электрополировку. Совершенно прав К. П. Баташев, говоря, что необходимо обеспечить определенный потенциал, при котором плотность тока не всегда одинакова. Итак, по потенциалу безусловно правильнее регулировать. Но надо дать производственнику способ находить этот верный потенциал. В связи с этим я хочу привести еще один довод в пользу гальваностатического способа, хотя преимущества потенциостатического в определенных случаях неоспоримы. Потенциал определяется свойствами металла, свойствами электролита, состоянием поверхности, добавками и т. п. и плотностью тока. Если в данных условиях хотят поддерживать постоянным или изменять потенциал, то делают это не иначе, как с помощью тока. Объективно ток является причиной, а потенциал — следствием, от этого не уйдешь.

В выступлении Н. В. Гудина хорошо сформулированы основные положения и, мне кажется, есть все основания для сближения разных точек зрения. Я хочу только сказать, что в тезисах Г. С. Воздвиженского есть выражение: „Несостоятельность концепции о подавлении травления“. Если имелось в виду „... об уничтожении травления“ — согласен, полностью уничтожить травление нельзя. Если же именно „о подавлении“ — не согласен принципиально, так как без подавления травления невозможно сглаживание поверхности металла.

Относительно решающего фактора. Я не согласен с тем, что решающим фактором в электрополировке является структура металла. Она может быть решающим фактором только в некоторых определенных условиях. Я считаю правильным такой тезис: из различных факторов (зависящих от раствора, металла и т. д.) могут быть решающими и лимитирующими разные в разных условиях.

Таким образом, товарищи, нет никаких препятствий для сближения этих точек зрения. В настоящее время можно твердо сказать, что некоторые основные положения теории электрополировки уже

надежно установлены. Поэтому следует приветствовать появление основательной книги по электрополировке. Но я вполне согласен с Л. Я. Попиловым, что лучше было бы, чтобы книга была побольше. Я не совсем согласен с Л. Я. Попиловым в другом. Он говорил, что нет надежды на появление общей теории электрополировки. Думаю, что он сгустил краски. Как бы ни были разнообразны случаи электрополировки, исследователь должен найти в них общее и найти различное. А общее есть везде. Здесь уже говорили, что какой бы ни была теория электрополировки, она должна решить вопрос о механизме выравнивания, какую роль играет травление и его подавление, какую роль играет декристаллизация в микромасштабе, как говорил Г. С. Воздвиженский. Мне кажется, что основания для создания общей теории у нас есть, хотя в ней будут пока не разрешены некоторые частные вопросы.

В заключение я хочу сказать о хорошей организации настоящего совещания. Атмосфера дискуссии была дружественной. Днепротровцев эта конференция вполне удовлетворяет, и мы уезжаем с чувством глубокой благодарности к ее организаторам.

С. В. Горбачев

Полирующее действие чаще наблюдается в тех случаях, когда анодный процесс вызывает образование препятствующей электролизу пленки, а эта пленка имеет тенденцию растворяться в избытке растворителя. Всегда ли эта пленка должна быть фазовой? Проф. Я. М. Колотыркин высказал здесь убедительные соображения о том, что это совершенно не обязательно. Торможение может иметь место за счет адсорбции поверхностноактивных веществ или может быть связано с диффузией молекул воды из объема электролита, или еще с какими-либо, может быть, совершенно неожиданными процессами. Теперь, по-видимому, мы можем в самых общих чертах представить себе то основное требование, которое напрашивается для теории и практики электрополировки: в анодном процессе должно возникать что-то такое, что препятствует прохождению тока и что может разрушаться при избытке электролита.

Если это условие соблюдено, то имеется много шансов на то, что полирующее действие будет иметь место. Это общее соображение. Но очень желательно рассмотреть этот механизм несколько глубже. Для обсуждения механизма анодного растворения наиболее плодотворной идеей является идея, которую высказал проф. Г. С. Воздвиженский и которая сформулирована им как идея электродекристаллизации. В начале мы не были склонны соглашаться с этой идеей. Для этого было такое простое соображение. При переходе жидкости в пар или пара в жидкость и жидкости в твердое тело всегда имеют место метастабильные состояния, которые точно определяют кинетику процессов. И только при фазовых превращениях от твердого состояния к жидкому и от твердого к газообразному никаких метастабильных состояний нет. Следовательно, можно было бы проводить аналогию между разными фазовыми переходами кроме тех, которые отвечают анодному или катодному процессам. Между ними не должно быть аналогии, потому что в анодном процессе нет как будто бы метастабильных состояний. Однако наша проверка показала, что как это ни удивительно, но аналогия есть. Какая фазовая поляризация может быть при анодном процессе, когда здесь нет никаких элементов возникновения новых фаз? И все же фазовая поляризация при анодном процессе есть. Здесь особый интерес представляет указание проф. Г. С. Воздвиженского о роли мигра-

ционных процессов для анодного растворения. Мне кажется, что именно здесь действительно может быть ключ для решения интересующих нас вопросов. Но вместе с тем я должен сказать, что хотя симметрия между анодным и катодным процессами часто является поразительной, но в то же время она иногда и не соблюдается очень ярко.

Если изучать процессы электролиза в присутствии фона, когда постороннего электролита гораздо больше, чем основного, то оказывается, что для катодного процесса коэффициенты диффузии, рассчитанные обычным путем, как это делают полярографисты, совпадают с данными, полученными для обычного электролиза. Но для анодного процесса получаются поразительные вещи. В анодном процессе решающую роль играет фон. Таким образом, здесь намечается глубокое различие с катодными процессами.

К. М. Горбунова

Мне хотелось бы присоединиться к высказывавшимся здесь мнениям о том, что невозможно все многообразие явлений, охватываемых понятием электрополировки, объяснить одним единственным механизмом. Кроме того, я полагаю полезным различать при электрополировке действие макро- и микрофакторов. В докладе С. В. Горбачева отмечались макрофакторы, определяемые различием отдельных частей полируемого изделия. Иные факторы могут определять процесс собственно полировки, связанный с преимущественным растворением мельчайших выступов и приводящий в итоге к появлению поверхности с высоким блеском. По-видимому, в этом последнем механизме существенную роль могут играть конвективно-диффузионные факторы. В своих немногочисленных опытах наблюдения под микроскопом явления электрополировки я отмечала, что в этап, предшествующий появлению блестящей поверхности, на ней (или вблизи нее) возникает пленка. Мне кажется, что этот последний этап полировки может явиться следствием особого конвективно-диффузионного режима в узком зазоре между пленкой и металлом.

Следует отметить большой вклад, сделанный сотрудниками руководимой Г. С. Воздвиженским лаборатории, в дело изучения процесса электрополировки. В частности, весьма перспективным может оказаться в этом отношении метод „росы“, впервые использованный Г. Г. Леммлейном для исследования тонкой структуры граней кристаллов. Вместе с тем мне бы хотелось отметить неправомерность используемых Г. С. Воздвиженским объяснений для процессов, протекающих на выступах макрокристаллов. Нельзя говорить об этих выступах как участках поверхности, находящихся в „особом“ состоянии с термодинамической точки зрения, т. е. приписывать им возможность преимущественного растворения с позиций, описываемых известным уравнением Томсона. Эти соображения могли бы быть справедливыми по отношению к микровыступам с чрезвычайно малым радиусом кривизны.

Остановлюсь еще на вопросе об интерпретации результатов опытов, установивших отличие в ходе процесса полировки „текстурированных“ и „нетекстурированных“ электролитических осадков Г. С. Воздвиженский и его сотрудники склонны связывать эти отличия с различием в строении поверхности. Я полагаю, что причиной этих отличий являются различия в условиях образования этих осадков. Как показали исследования последних лет как нашей лаборатории, так и других, в частности исследования, проведенные с использованием радиоактивных изотопов, электролитические осадки вклю-

чают значительные количества посторонних элементов (или их соединений), таких как сера, фосфор, под и др. Это указывает на протекавшую в процессе электроосаждения адсорбцию примесей, в свою очередь обуславливающую появление (или изменение) характера текстуры. Осадки же, содержащие эти примеси, естественно, имеют и иные свойства, в частности, и по отношению к растворению. Отмеченные обстоятельства приводят к заключению, что не текстура является „причиной“ особого поведения соответствующих осадков, а это „особое поведение“ также, как и текстура, является следствием условий формирования этих осадков.

С. Я. Грилихес

Рассматривая вопросы применения электрохимического полирования для производства, необходимо обратить внимание на то, что в отделочных цехах трудоемкость глянцочных операций, преследующих цель придания блеска металлу, не превышает 20–25%, в то время как шлифовочные операции занимают до 80%. Шлифование обычно производится вручную и требует большой затраты физического труда. Блестящую поверхность металла можно получить не только с помощью электрополирования. Известно, что некоторые гальванические покрытия получают блестящими уже в процессе осаждения. Все это указывает на необходимость более широкого применения электрохимических процессов для сглаживания поверхности металла.

В нашем докладе мы указывали, что механизм сглаживания и повышения отражательной способности металла различен. В обычном случае электрохимического полирования имеет место сочетание обоих процессов. Чем более разбавлен водой полировочный электролит, тем больше будет сглаживание микронеровностей.

Сглаживание поверхности металла достигается не только в полировочном электролите, но и во многих других. Электрохимическому полированию целесообразно подвергать изделия с чистотой поверхности не ниже 9 класса, повышая ее на 1, иногда — на 2 класса. Полирование грубообработанных изделий требует большой затраты времени и сопровождается большим съемом металла, что экономически не эффективно и неприемлемо для производства.

В ряде выступлений на данном совещании рассматривались периодические процессы при электролизе. Нам было обращено внимание на связь периодичности и сглаживания микронеровностей. При работе с разбавленной ортофосфорной кислотой при анодной плотности тока 20–100 a/dm^2 на поляризационной кривой наблюдается зона периодической анодной пассивности. Вводя в электролит поверхностно-активные вещества, можно влиять на продолжительность и амплитуду периодов. Предварительные опыты показывают, что анодной обработкой стали в разбавленных кислотах можно повысить чистоту поверхности от 5–6 до 8–9 класса.

Необходимо обратить больше внимания на исследование механизма сглаживания поверхности металлов при анодном растворении с тем, чтобы использовать электрохимические процессы для замены ручного или механического шлифования.

Н. В. Гудин

Электролитическую полировку следует рассматривать как процесс электродекристаллизации металла, в котором реализуются три степени локализации анодного растворения: макро-, микро- и субмикрорастворение металла.

Макрорастворение представляет собой процесс электродекристаллизации металла, который определяется неравномерностью распределения тока по поверхности электрода и зависит от формы электрода и электролизера, а также от взаимного расположения электродов.

Микрорастворение связано с выглаживанием микрошероховатостей поверхности, обусловленных как характером предшествующей обработки, так и условиями кристаллизации. В его осуществлении ведущими будут являться гидродинамические и диффузионные факторы. Локальное микрорастворение металла приводит не только к выравниванию микровыступов и микровпадин, но также и к нивелированию кристаллитов друг относительно друга в пределах, определяемых действием этих факторов, а также неоднородностью кристаллографической структуры.

Субмикрорастворение характеризуется формированием оптически гладкой поверхности для большинства кристаллитов, выполняющих поверхность металла. Определяющим моментом в данном случае будет последовательность растворения элементов кристаллита в результате действия специфических факторов. Они проявляются непосредственно на поверхности металла, реализуются в полной мере только при достижении оптимального значения истинной плотности тока на аноде и обладают свойством быстро изменяться во времени для каждого субмикроучастка поверхности кристаллита.

Данная ступень растворения контролируется, с одной стороны, структурой металла, с другой стороны, природой пленки на поверхности металла, ее структурой и свойствами. Можно полагать, что на поверхности кристаллита сначала создается адсорбционная пленка, которая вследствие неоднородности поверхности кристаллита будет также неоднородной. Возможно также образование фазовых пленок, избирательно снимаемых действием электролита.

Специфический характер субмикрорастворения металла приводит к формированию сверхтонкого рельефа поверхности. В зависимости от ориентации кристаллитов в результате электролитической полировки их поверхность может быть выполнена или однотипными гранями, или элементами различных граней. Сверхтонкий рельеф поверхности кристаллитов электрополированного металла подтверждается изучением структуры методом росы, а также электронографическим и электронномикроскопическим методами, о чем мы слышали в ряде сообщений на данном совещании.

Представление о подавлении структурного травления при электрополировке металлов (С. И. Кричмар, В. П. Галушко), по нашему мнению, не противоречит представлениям о направленной электродекристаллизации (Г. С. Воздвиженский). Структурное травление осуществляется механизмом микролокального растворения и приводит, как указывалось выше, к выглаживанию поверхности металла. Направленная электродекристаллизация осуществляется механизмом субмикролокального растворения, следовательно, имеет другой механизм и приводит к формированию элементов оптически гладкой поверхности.

Каждой ступени локального растворения при электролитической полировке металла, по нашему мнению, свойственен свой механизм. Этот механизм не будет единственным для всех металлов и всех электролитов. Он может изменяться также от режима электролитической полировки и в результате других причин.

Наибольший интерес представляет изучение механизма субмикролокального растворения, но его нельзя рассматривать оторванно от других ступеней, как это делается некоторыми исследователями.

Для выяснения механизма субмикролокального растворения имеют значение представления о миграции ион-атомов металла по поверхности, высказанные Г. С. Воздвиженским. Очень ценны наблюдения периодических процессов при электролитической полировке металлов, связанных с окислением поверхности, кристаллизацией продуктов реакции, выделением кислорода (А. Т. Ваграмян, А. П. Попков) или с автоколебаниями (В. П. Галушко). Интересны в теоретическом отношении представления об изменении энергетического состояния иона металла на поверхности электрода и в объеме раствора и влиянии недостатка молекул воды на ионизацию металла на отдельных участках (Я. М. Колотыркин).

Для изучения механизма микролокального растворения представляют несомненный интерес результаты исследования С. В. Горбачева и Н. И. Гусева о влиянии гидродинамических и конвекционных факторов на поляризацию при анодном растворении металлов.

Я. М. Колотыркин

После обсуждения всех заслушанных докладов наметились две основные точки зрения относительно механизма процесса электролитической полировки. Согласно первой из них, развиваемой проф. Г. С. Воздвиженским, выравнивание металлической поверхности обуславливается энергетической неравноценностью атомов, расположенных на выступах и основной части металлической поверхности. Сторонники другой точки зрения связывают процесс электрополировки с выгодным расположением всякого рода выступов с точки зрения диффузии продуктов анодного растворения металла от его поверхности в раствор.

Вопрос о том, какая из этих точек зрения является правильной, может быть, по-видимому, решен путем определения той области поляризаций, в которой в действительности имеет место выравнивание металлической поверхности в условиях анодного растворения. С точки зрения электрохимической кинетики, которая применительно к данному случаю в общей форме была изложена здесь В. П. Галушко, влияние фактора, связанного с энергетической неравноценностью различных участков поверхности, на характер растворения последней должно проявляться в той области поляризаций, где растворение металла лимитируется собственной кинетикой процесса. При этом условии сглаживание поверхности должно было бы происходить в той области поляризации, которая в условиях наших опытов соответствует перепассивации металла. В другом случае полировка должна наблюдаться в области второго перепада потенциала, предшествующего началу видимого выделения кислорода, т. е. в той области, где процесс лимитируется диффузией. Судя по имеющимся в настоящее время данным, в большинстве случаев полировка металлов происходит именно в этой области поляризаций.

Как было показано в нашем докладе, для понимания механизма электрополировки необходимо учитывать тот факт, что растворение металла в этом случае осуществляется через образование кислородного соединения и что скорость процесса в области второго перепада лимитируется медленностью диффузии воды. Для большинства продуктов, которыми являются молекулы электрополировки, является, случаев такое объяснение механизма электрополировки, является, по-видимому, правильным, однако в настоящее время нельзя с уверенностью сказать, что оно является единственно возможным.

В связи с этим мне хотелось бы остановиться на очень интересных данных, приведенных в докладе А. П. Попкова и А. Т. Ваграмяна.

По наблюдениям этих авторов прохождение анодного тока сопровождается покрытием металлической поверхности видимым слоем продуктов анодного растворения, который, однако, полностью исчезает после выключения поляризации. На основании самых общих соображений естественно предположить, что такой слой должен иметь меньшую толщину на всякого рода выступах, чем во впадинах и основной части металлической поверхности. При этом условии на второй стадии, т. е. при выключении тока, выступающие участки поверхности должны обнажаться раньше, чем основная ее часть. При наличии в растворе деполяризатора, такого, например, как хромовая кислота, обнаженные участки неизбежно должны растворяться в электролите, причем тем в большей степени, чем продолжительнее они будут находиться в контакте с раствором. Тогда многократное включение и выключение тока неизбежно должно приводить к выравниванию поверхности.

Второй вопрос, на котором я хотел остановиться, касается работы Г. С. Воздвиженского и А. И. Турашева. В этой работе при помощи хорошо разработанной методики снимались кривые зарядки и спада потенциала медного электрода в присутствии в растворе окислителя или восстановителя, причем, изменение хода этих кривых с изменением состава раствора авторы полностью связывают с соответствующим изменением состава осадка, который в этом случае появляется на поверхности электрода. Мне кажется, однако, что при этом упускается из виду одно существенное обстоятельство, связанное с деполяризующим действием окислителя. Дело в том, что в растворе, не содержащем окислителя, растворение металла может происходить только за счет пропускаемого анодного тока. Так как в этом случае никаких других процессов происходить не может, то величина этого тока будет эквивалентна скорости ионизации металлических атомов. Сравнивая в этом случае катодную и анодную кривые, можно совершенно точно сказать, какая часть ионов металла перешла в раствор и какая их часть выпала в осадок.

В присутствии окислителей растворение металла может происходить не только за счет пропускаемого тока, но и за счет восстановления молекул окислителя. В этом случае, следовательно, истинная скорость анодной реакции должна превосходить внешний ток. Это означает, следовательно, что при одинаковых скоростях анодного процесса кривые зарядки, полученные обычным методом (по внешнему току) в присутствии и отсутствии окислителя должны заметно различаться между собой.

Л. Я. Попилов

У нас ведутся работы по использованию ультразвука для интенсификации процессов анодного растворения, в частности, процесса электрополировки. Обнаружено, что в результате наложения ультразвуковых колебаний, помимо известных изменений величины потенциала, можно получить еще своеобразные фигуры травления, связанные с возникновением стоячих волн в электролите и с целым рядом чисто физических особенностей, определяемых наложением ультразвука.

Мы занимаемся также изучением электрополировки на переменном токе. Надо сказать, что это направление, по тем предварительным данным, которыми мы располагаем, представляется исключительно перспективным; особенно в тех случаях, когда не нужно экономить электроэнергию, не нужно считаться с выходом по току и не

нужно добиваться особо высокого качества поверхности, т. е., короче говоря, для большинства обычных производственных целей. В ряде случаев, даже не применяя специальных танталовых, алюминиевых и др. электродов, можно в обычных электрополировочных ваннах создать такой режим, при котором происходит известное выпрямление тока, очевидно, за счет тех полупроводниковых пленок, которые возникают на электроде.

У нас проводятся также работы, связанные с выяснением механизма повышения коррозионной стойкости в результате электрополировки. В результате механической обработки резанием, точением, фрезерованием, строганием и другими операциями на поверхности всегда остаются следы материала инструмента, которые не обнаруживаются даже при обычном микроскопическом анализе. Эти следы в последующем и являются очагами коррозии. Электрополировка, удаляя поверхностный слой, вместе с ним удаляет следы инструмента, и тем самым значительно повышает коррозионную стойкость обработанной поверхности. Создана новая установка для электрополировки металлографических шлифов. Она позволяет по предварительной программе задать при строго установленном режиме определенный цикл электрополировки или электроотравления с выдержками времени и получить шлифы при точно воспроизводимых условиях.

Большой интерес представляет работа, изучающая сочетание механического воздействия на обрабатываемую поверхность с чисто электрохимическим воздействием. Но как ни странно, это очень важное и перспективное направление обработки металлов у нас в Союзе изучается и используется очень мало. Надо сказать, что в этом отношении за рубежом нас значительно обогнали, в частности японцы. Они очень широко используют электрополировку для заточки всех видов дисковых инструментов, применяя одновременно с чисто анодным растворением профилирование поверхности продуктами растворения и механическим воздействием. Применяя наложение механического воздействия, можно получать поверхности 13 и 14 класса чистоты, в том числе и для очень неоднородных металлов и сплавов.

По моему мнению, пытаться сегодня дать однозначный ответ на вопрос о том, что представляет собой процесс электрохимического полирования, нельзя. И не только нельзя, но и не следует, потому что, стремясь ответить на этот вопрос, мы потеряем очень много времени, энергии и сил, но в конечном счете не сможем дать однозначного ответа. Дело заключается в том, что электрополировка представляет собой процесс исключительно сложный с большим разнообразием факторов, которые в нем участвуют. И если стремиться определить какие-либо однозначные условия получения полированной поверхности, то это значит искусственно, находясь в самом начале разработки этой области, закрыть себе перспективу исследования.

Мне хотелось бы отметить, как исключительно положительное явление, что сообщения на настоящем совещании насыщены новыми данными, новыми фактами в области анодных процессов, что целый ряд доложенных здесь сведений подтверждаются той практикой, с которой мы сталкиваемся при внедрении этого процесса.

В дискуссии по вопросу о подавлении структурного травления в процессе электролитической полировки я хотел бы напомнить известный всем факт, что если у нас плохо полируются двухфазные медные сплавы, то достаточно повысить плотность тока в несколько

десятков раз, и мы получаем очень хорошую полировку. Очевидно, в этих новых условиях мы подавляем процесс травления.

Еще раз хочу обратить внимание участников совещания, что применение импульсного переменного тока в несколько раз сокращает длительность полировки и резко повышает качество поверхности. В частности пitting совершенно не наблюдается при полировке переменным током.

Большое значение имеет вопрос, поднятый в докладе Д. П. Зосимовича об избирательном травлении на образцах латуни. Когда полируются алюминиевые бронзы, никакого труда не представляет удалить, допустим, фазу, богатую алюминием и оставить обогащенную медью. При полировке некоторых нержавеющей сталей мы практически пользуемся этой закономерностью для повышения содержания хрома в поверхностном слое и, следовательно, для повышения его коррозионной стойкости.

Большой интерес представляет доклад С. З. Кац о биполярном методе полировки. Этому вопросу уделялось всегда очень мало внимания. Предложенный метод безусловно имеет большое практическое значение.

Мне хотелось бы также сказать, что все сообщения, которые здесь были заслушаны, очень близки к тем вопросам, которые волнуют производителей. Это является большим плюсом данного совещания, очень хорошо проведенного.

Решение

совещания по механизму электролитической полировки металлов, созданного Казанским филиалом Академии наук СССР 5—8 июня 1957 года

1. Совещание отмечает, что инициатива работников Казанского филиала АН СССР и Координационной комиссии по проблеме „Теория электрохимических процессов и ее применение к химическим источникам тока и электроосаждению металлов“ явилась вполне своевременной и необходимой. Совещание охватило значительный круг научных и производственных организаций и большое число лиц, работающих в области теории и технологии электролитической полировки металлов. Особенно ценным является обсуждение вопросов теории электролитической полировки в общем аспекте теории анодного растворения и пассивирования металлов.

2. Совещание отмечает объективные трудности построения теории электролитической полировки металлов, как одного из сложнейших электрохимических процессов, определяемых и регулируемых большим числом переплетающихся между собою факторов. Однако совещание отмечает также и еще недостаточное внимание к вопросам исследования механизма этого процесса.

3. Совещание отмечает активную роль в исследовании процессов электролитической полировки ряда научных учреждений Москвы, Казани, Ленинграда, Днепропетровска, Саратова и призывает электрохимиков Советского Союза к более детальному исследованию этого процесса, перспективного в отношении технологического использования в металлообработке.

Совещание отмечает известное сближение точек зрения ряда исследователей, происшедшее в результате объективного критического рассмотрения их на настоящем совещании.

4. Совещание считает желательным издание в ближайшее время монографии по вопросам теории электрохимической полировки и связанным с ней процессам и одобряет инициативу Казанского филиала АН СССР, проявленную в этом отношении.

5. Совещание присоединяется к неоднократно высказываемому электрохимиками Советского Союза пожеланию об издании специального журнала по электрохимии.

6. Совещание считает необходимым издание материалов совещания и обращается к Отделению химических наук АН СССР и Казанскому филиалу АН СССР с просьбой о включении этого издания в план 1958 года.

7. Совещание отмечает хорошую организационную работу по созыву и проведению совещания, выполненную Казанским филиалом АН СССР, и от лица участников совещания выражает свое удовлетворение и благодарность Президиуму Казанского филиала АН СССР, его Председателю академику А. Е. Арбузову и оргкомитету совещания.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	3
Академик А. Е. Арбузов. Приветственное слово при открытии совещания	5
Академик А. Н. Фрумкин. Вступительное слово	7
Я. М. Колотыркин. К вопросу о механизме анодного растворения металлов в условиях пассивирования	9
Г. С. Воздвиженский. Некоторые дискуссионные вопросы механизма электролитической полировки металлов	23
С. В. Горбачев и Н. И. Гусев. Влияние гидродинамики процесса на поляризацию при анодном растворении меди	35
А. П. Полков, А. Т. Вагрянян. О механизме электролитической полировки металлов	41
К. П. Баташев. К вопросу о механизме электролитической полировки металлов	55
А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. Процессы, протекающие в области переноса анодного подъема поляризационной кривой при анодном растворении стали в электрополировочном электролите	61
С. М. Тиранская. Анодное поведение углеродистых сталей в полирующих электролитах	71
С. Я. Грилихес. Анодные процессы при электрохимическом полировании	85
П. М. Федаш. Применение вращающегося дискового электрода для изучения процесса электрополировки металлов	91
Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина, Г. А. Горбачук. Некоторые вопросы методики исследования процесса электролитической полировки металлов	99
А. Т. Белевцев. Применение электролитической полировки как метода съема металла с поверхности проволоки при ее калибровке по омическому сопротивлению	107
А. Т. Вагрянян, А. П. Полков. Электрополировка в процессе осаждения серебра	123
В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. К вопросу о механизме электролитической полировки меди и цинка	129
В. В. Федуркин. К вопросу о механизме возникновения питтинга при электрополировке металлов и сплавов	143
С. З. Кац. Биполярный непрерывный метод электрополировки стальных лент и проволоки	147
А. Ф. Богоявленский. Применение метода радиоактивных изотопов к исследованию процесса анодного пассивирования алюминия и теория механизма образования окисной пленки	155
А. Г. Саркисов. О гидродинамике электролита и кинетике пленкообразования при анодно-механической обработке металлов	163
Г. С. Воздвиженский, А. И. Турашев. О природе пассивности при электролитической полировке меди в фосфорной кислоте	173
Н. В. Богоявленская. Явления анодной поляризации и перепассивации при электрополировке нержавеющей стали	181
В. П. Галушко, П. М. Федаш, Е. Я. Байбарова. Изучение процесса электрополировки по кривым потенциал — время	189

Д. П. Зосимович. Анодная поляризация сплавов с малым содержанием компонентов примесей	195
Г. С. Воздвиженский, Н. И. Березина, Г. А. Иванова, Р. Н. Хафизов. О структуре и свойствах электрополированной поверхности	205
Ф. Б. Сломанская. Электрополировка хромистых сталей	221
З. А. Иофа. К вопросу об условиях пассивирования и электролитической полировке металлов	231
К. Е. Воробьев, А. С. Талалина, В. А. Воскресенский. Опыт применения методов электролитической полировки металлов	233
А. В. Фортунатов, А. В. Финкельштейн. К вопросу о низкоамперной полировке металлов	237

Дискуссия:

А. Н. Фрумкин	245	С. Я. Грилихес	251
К. П. Баташев	246	Н. В. Гудин	251
А. Т. Вагрянян	247	Я. М. Колотыркин	253
В. П. Галушко	247	Л. Я. Попилов	254
С. В. Горбачев	249	Решение совещания	257
К. М. Горбунова	250		