

А. Т. ВАГРАМЯН и А. П. ПОПКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ СЕРЕБРА

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

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

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

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

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

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

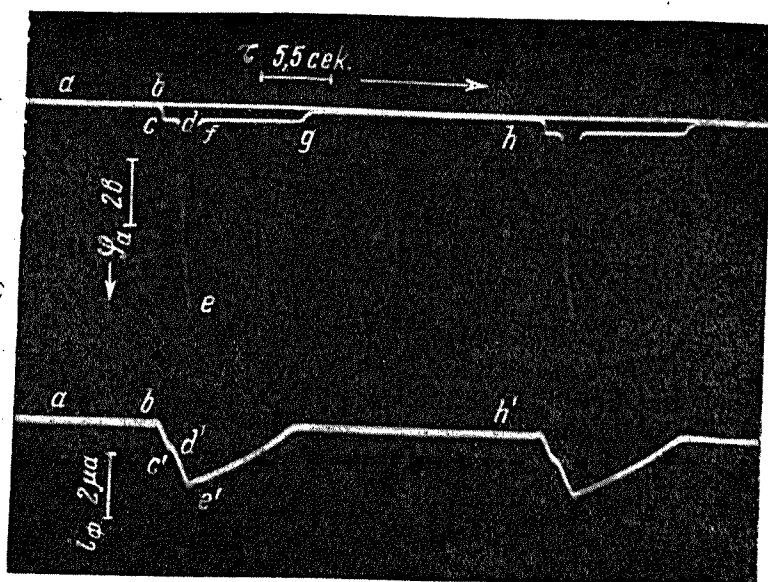
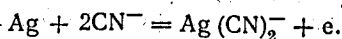
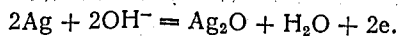


Рис. 1. Кривые изменения анодной поляризации и фототока во времени при электрополировке серебра импульсным током. Электролит: $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 0,2 н; $\text{KCN}_{\text{св}}$ 0,015 н; $t = 20^\circ$; $i_a = 5 \text{ ма/см}^2$

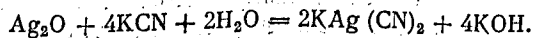
ризирующего тока (точка b) в начале процесса происходит растворение серебра с образованием комплексных цианистых ионов (участок bc)



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



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



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

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

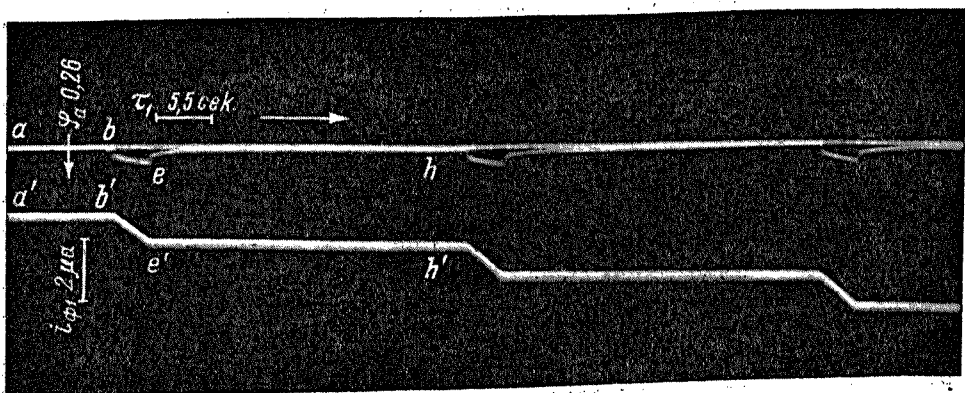


Рис. 2. Кривые изменения анодной поляризации и фототока во времени при растворении серебра импульсным током. $i_a = 2 \text{ ма/см}^2$

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

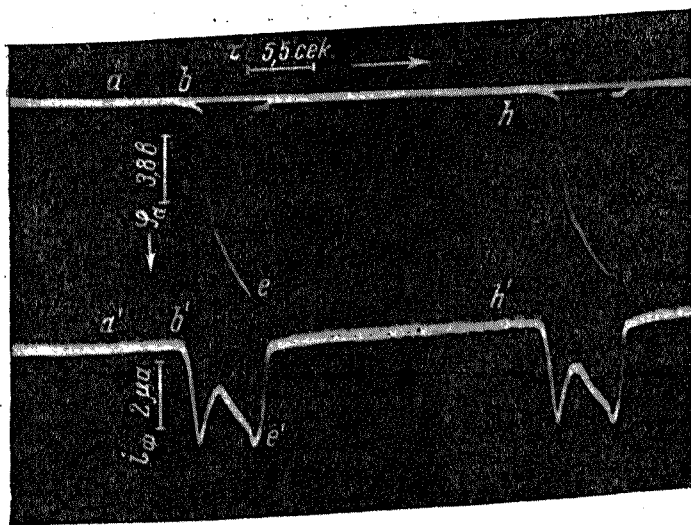


Рис. 3. Кривые изменения анодной поляризации и фототока во времени при электрополировке серебра импульсным током. $i_a = 50 \text{ ма/см}^2$

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

лированной поверхности должен ухудшаться из-за неравномерного растворения анода.

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

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

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

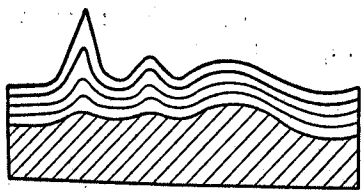


Рис. 4. Схематическое изображение изменения профиля поверхности при электрополировке серебра

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

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XI 1954