

3. Hubbard A. T. // J. Electroanal. Chem. -1969. -22, № 2. -P. 165—174.
4. Ксенжек О. С., Петрова С. А. // Электрохимия. -1973. -9, № 9. -С. 1385—1390.
5. Bockris J., Enoyo M. // Trans. Faraday Soc. -1962. -58, № 6. -P. 1187—1202.
6. Mattison E., Bockris J. // Ibid. -1959. -55, № 9. -P. 1586—1601.
7. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. // Электрохимия. -1971. -7, № 2. -С. 263—267.
8. Молодов А. И., Маркосян Г. Н. и др. // Там же. -1973. -9, № 10. -С. 1460—1467.
9. Некрасов Л. Н., Березина Н. П. // Докл. АН СССР. -1962. -142, № 4. -С. 855—858.
10. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Нагибин С. Н. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. -1980. -№ 4. -С. 11—16.
11. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. // Защита металлов. -1981. -17, № 5. -С. 557—560.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 19.01.2000

УДК 621.357.8

А. И. Лисогор, И. Н. Юденкова, В. И. Ковалевский, О. Г. Зарубицкий

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОФOSFOPHOKИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Потенциодинамическим методом изучено электрохимическое поведение алюминия в сернофосфорнокислом электролите, содержащем фенилуретилан и хромовый ангидрид. Установлено, что указанные добавки повышают скорость окисления алюминия как в области активного растворения, так и неустойчивого пассивного состояния. В электролите H_3PO_4 — H_2SO_4 — CrO_3 вблизи стационарного потенциала наблюдается значительная поляризация алюминия. Определены энергии активации процесса анодного растворения металла, которые связываются с изменением электрофизических свойств оксидной пленки на алюминии. Органические и неорганические соединения принимают участие в формировании микро рельефа при электрохимическом полировании алюминия.

Для электрохимического полирования (ЭХП) алюминия и его сплавов в настоящее время широко используют сернофосфорнокислые электролиты, содержащие добавки хромового ангидрида [1—3]. Однако эти растворы из-за высокой токсичности шестивалентных соединений хрома представляют значительную опасность для окружающей среды. Поэтому актуальной является разработка новых составов электролитов для ЭХП металлов, в частности, алюминия и его сплавов, не содержащих CrO_3 [3, 4].

Изучению электрохимического поведения алюминия при его анодной поляризации посвящен ряд работ [5—7]. Однако полученные в них результаты противоречивы. Так, в работах [5, 7] поляризационные кривые снимались гальваностатическим методом на образцах с поверхностью $\leq 10 \text{ см}^2$ при плотности тока не выше 60 А/дм^2 в ячейках с объемом электролита до 200 мл. Вследствие выделяющегося джоулева тепла происходил разогрев анода, что приводило к резкому повышению температуры электролита в прианодном слое, которое в подавляющем большинстве опытов не контролировалось. В действительности гальваностатические поляризационные кривые снимались при температуре, значительно отличающейся от температуры в объеме электролита. Этим градиентом температуры легко объясняются

скачки потенциалов анода в сторону меньших их значений, которые приведены в указанных выше работах.

Как показано в [5], температура анода равна таковой, если электролиз осуществляется при плотности тока ниже 0.17 А/см^2 . Дальнейшее увеличение D_i до 0.27 А/см^2 сопровождается повышением температуры на поверхности электрода до $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Приведенные в этих работах зависимости i , E в значительной мере определяются условиями их съемки. По-видимому, по этой причине в статьях [5] и [6] приводятся противоречивые сведения относительно влияния добавок хромового ангидрида на величину предельного тока растворения алюминия в смеси серной и фосфорной кислот.

Данная работа посвящена изучению анодной поляризации алюминия в сернофосфорнокислых растворах без добавок и с добавками фенилуретилана и хромового ангидрида.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата типа "П-5827" на электродах из алюминия чистотой 99.995%. Рабочей поверхностью служил торец цилиндрического образца диаметром 4.0 мм, который запрессовывался во фторопласт. Перед опытом образец шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, смо-

ченной в воде, промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой. Затем торец электрода полировали на мокрой окиси алюминия, промывали бидистиллированной водой. Потенциодинамические поляризационные кривые получали в интервале температур 10—70 °С в ячейке (объем электролита 350 мл) с разделенным катодным и анодным пространством с помощью пористой стеклянной диафрагмы. Раствор термостатировали с точностью ± 1 °С. Скорость наложения потенциала составляла $0.08 \text{ В} \cdot \text{мин}^{-1}$. Величину тока регистрировали на самопишущем потенциометре "КСП-4". Потенциал измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитывали его на нормальный водородный электрод.

Выход по току при анодном растворении алюминия изучали в такой же ячейке, снабженной эвдиометром для сбора газообразных продуктов электрохимических реакций. Массу растворенного металла определяли весовым методом. Количество пропущенного электрического тока измеряли с помощью кулонометра типа "ИПТ-1", при каждом опыте оно составляло 250—300 Кул. Рабочей поверхностью электрода в данном случае служил торец цилиндрического образца диаметром 10.0 мм, запрессованного во фторопласт. Погрешность определения выхода по току не превышала 5 %.

Импедансные измерения осуществляли с целью изучения электрофизических свойств оксидных пленок на алюминии. Измерения проводили с помощью моста переменного тока "P-568" на алюминиевом электроде, аналогичном для снятия поляризационных кривых. Методика подготовки образцов описана выше. После промывки образец переносили в сернофосфорнокислый электролит, где его электрохимически полировали при определенных условиях. При этом через ячейку пропускали одно и то же количество электричества — 2.5 Кул. Импеданс измеряли в растворе 0.5 н. Na_2SO_4 при 20 °С и различных частотах.

На рис. 1 приведены анодные потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в растворе состава, % (мас.): H_3PO_4 — 50, H_2SO_4 — 30, H_2O — 20 при различных температурах. Алюминий при данных условиях находится в активном состоянии и ведет себя подобно многим другим металлам. При потенциале 0.5 В Al переходит в неустойчивое пассивное состояние [7], которое объясняется образованием на поверхности анода пограничного слоя. Последний представляет собой либо жидкий вязкий электролит, насыщенный продуктами анодного растворения, либо твердую солевую или оксидную пленку, от свойств которых зависит скорость анодного рас-

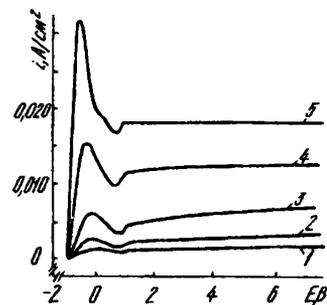


Рис. 1. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые, снятые на алюминии в растворе, % (мас.): H_3PO_4 — 50, H_2SO_4 — 30, H_2O — 20 при различных температурах, °С: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 70.

творения металла. Величина предельного тока пассивирования возрастает при увеличении температуры раствора. Как видно из рис. 1, ток пассивации уменьшается при изменении потенциала до ~ 1.5 В. При достижении потенциала выделения кислорода на поверхности электрода формируется оксидная пленка, скорость образования и растворения которой зависит от условий снятия поляризационных кривых [6]. В исследуемых растворах наблюдается повышение скорости растворения алюминия с ростом потенциала как в активной области растворения, так и в области неустойчивой пассивации. На практике электрохимическое полирование проводится при напряжении на ванне в несколько десятков вольт [7]. При этом представлял интерес ход зависимостей i, E при потенциалах, значительно превышающих 8 В.

В области потенциалов 8—60 В поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата "П-5827" с внешним задатчиком напряжения. Потенциал электрода изменялся ступенчато через 2 В и выдерживался в течение 5 мин. Полученные зависимости являются продолжением потенциодинамических поляризационных кривых (в работе не приводятся), на которых отсутствуют скачки тока. В области потенциалов 52 В наблюдается осцилляция тока, что, по-видимому, связано с периодическим пробоем и "залечиванием" оксидной пленки.

Ранее установлено [8], что введение в сернофосфорнокислые растворы добавок ароматических аминов и их производных многоосновных кислот, спиртов, эфиров позволяет уменьшить шероховатость поверхности в ~ 4 раза, увеличить коэффициент отражения света до 92 %, а также в несколько раз продлить срок службы электролита. Известно также [3, 6], что добавка к сернофосфорнокислому электролиту хромового ангидрида предотвращает растравливание металла и способствует

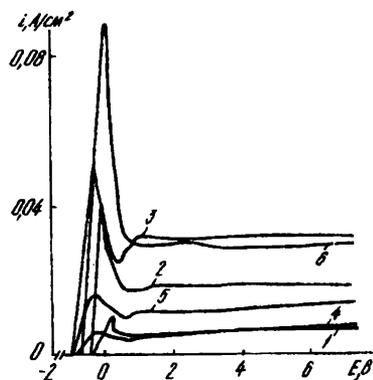


Рис. 2. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые, снятые на алюминии в растворе состава, % (мас.): 1-3 — H_3PO_4 —60; H_2SO_4 —19; CrO_3 —2; H_2O —19; 4-6 — H_3PO_4 —45.8; H_2SO_4 —27.5; фенилуретилан—8.3; H_2O —18.4; 1, 4 — 30 °С; 2, 5 — 50 °С; 3, 6 — 70 °С.

возрастанию блеска поверхности алюминия. Представляло интерес сравнить влияние добавок органического вещества и хромового ангидрида на анодное поведение алюминия.

На рис. 2 приведены анодные потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в сернофосфорнокислом растворе с добавками хромового ангидрида и фенилуретилана. Стационарный потенциал алюминия в растворах с добавками хромового ангидрида смещается в положительную область потенциалов на 0.3—0.5 В по сравнению со стационарным потенциалом в сернофосфорнокислом электролите. В диапазоне потенциалов 0.5—0.9 В в зависимости от температуры электролита наблюдается значительная поляризация электрода, т. е. при этих потенциалах добавки хромового ангидрида ингибируют анодное растворение алюминия. Это свойство хромового ангидрида имеет важное значение в технологии электрохимического полирования, так как в течение времени после окончания электрополирования и промывки водой за счет пассивации полностью предотвращается растравливание поверхности изделия электролитом.

В областях активного растворения и неустойчивой пассивации, т. е. в той области потенциалов, где происходит процесс электрополировки алюминия, добавки хромового ангидрида стимулируют его анодное растворение. Из приведенных данных следует, что введение в сернофосфорнокислый электролит фенилуретилана, также как и добавки хромового ангидрида, повышает скорость растворения алюминия в активной области и в зоне неустойчивой пассивации. Следует заметить, что в сернофосфорнокислом электролите с добавками хромового ангидрида и фенилуретила-

на при 50—70 °С скорость растворения алюминия в области неустойчивой пассивации не зависит от потенциала. При таких условиях происходит электрохимическое полирование алюминия.

Величины выхода по току при анодном растворении алюминия приведены в таблице. Из ее данных следует, что этот показатель эффективности процесса не зависит от состава электролита, температуры, потенциала поляризации и составляет (с учетом погрешности опытов) ~100 %.

На рис. 3 представлены зависимости плотности тока растворения алюминия от температуры в условиях постоянства потенциала поляризации в сернофосфорнокислых растворах с добавками и без добавок фенилуретилана и хромового ангидрида. Графическим методом в координатах $\lg i$ — $1/T$ определена эффективная энергия активации анодного растворения алюминия. Как видно из рис. 3, указанные выше зависимости описываются двумя прямыми линиями, пересекающимися при 20—30 °С. Причем, независимо от состава электролита и потенциала поляризации, низкотемпературному участку прямой соответствует величина эффективной энергии активации, равная 50 кДж/моль, а более высокой температуре — 25 кДж/моль. Сущность обнаруженных закономерностей изменения эффективной энергии активации при анодной поляризации алюминия, по-видимому, связана с изменением механизма образования оксидной пленки. Ниже температуры 30 °С данный процесс лимитируется доставкой ионов кислорода через образующийся оксидный слой к поверхности металла. Этому процессу соответствует более высокое значение энергии активации. Уменьшение эффективной энергии

| Состав электролита, % (мас.) | Потенциал электрода, В | t , °С | Выход по току, % |
|--|------------------------|----------|------------------|
| H_3PO_4 — 50; H_2SO_4 — 30; H_2O — 20 | 8 | 70 | 96 |
| H_3PO_4 — 48.4; H_2SO_4 — 29.2; Фенилуретилан — 2.9; H_2O — 19.5 | 8 | 70 | 98 |
| Тот же | 50 | 70 | 96 |
| H_3PO_4 — 45.8; H_2SO_4 — 27.5; Фенилуретилан — 8.3; H_2O — 18.4 | 8 | 50 | 97 |
| Тот же | 15 | 70 | 99 |
| Тот же | 40 | 70 | 95 |
| H_3PO_4 — 60.0; H_2SO_4 — 18.0; CrO_3 — 5.0; H_2O — 18.4 | 8 | 20 | 96 |
| Тот же | 8 | 50 | 101 |
| Тот же | 30 | 70 | 103 |
| Тот же | 40 | 70 | 99 |

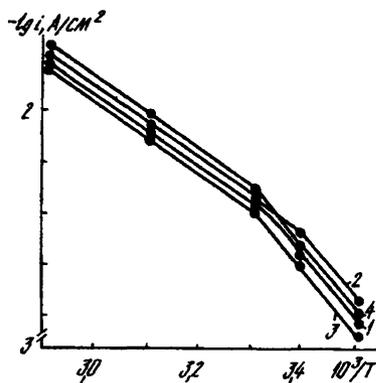


Рис. 3. Температурная зависимость скорости анодного растворения алюминия в растворах, % (мас.): 1 — H_3PO_4 —50; H_2SO_4 —30; H_2O —20; 2 — H_3PO_4 —48.4; H_2SO_4 —29.2; фенилуретилан—2.9; H_2O —19.5; 3 — H_3PO_4 —45.8; H_2SO_4 —27.5; фенилуретилан—8.3; H_2O —18.4; 4 — H_3PO_4 —60; H_2SO_4 —18; CrO_3 —5; H_2O —17.

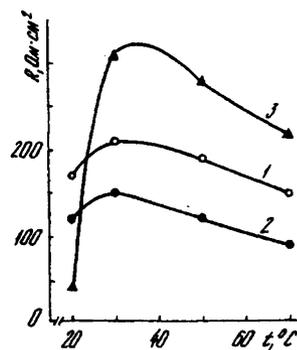


Рис. 4. Зависимость активной составляющей импеданса алюминиевого электрода, измеренного на частоте 10^6 Гц в 0.5 н. Na_2SO_4 после предварительной анодной обработки в растворах состава, % (мас.): 1 — H_3PO_4 —50; H_2SO_4 —30; H_2O —20; 2 — H_3PO_4 —48.4; H_2SO_4 —29.2; фенилуретилан—2.9; H_2O —19.5; 3 — H_3PO_4 —60; H_2SO_4 —18; CrO_3 —5; H_2O —17.

активации при росте температуры связано с диффузией ионов алюминия через оксидный слой к границе раздела электрод—электролит. Можно предположить, что с изменением величины эффективной энергии активации изменяются электрофизические свойства оксидной пленки на алюминии.

На рис. 4 изображена активная составляющая импеданса в зависимости от температуры электролита, в котором предварительно проводилась электрохимическая обработка электрода. Как видно из этого рисунка, наибольшее значение величины сопротивления оксидной пленки наблюдается в диапазоне температур 20—30 °C и зависит от природы добавки.

Таким образом, из полученных данных и имеющихся в литературе сведений [9] можно сделать заключение, что положительное влияние добавок органических и неорганических веществ при полировании состоит в том, что они принимают участие в формировании оксидной пленки со свойствами, предотвращающими растравливание алюминия и сохраняющими блеск электрохимически обработанной поверхности.

РЕЗЮМЕ. Потенціодинамічним методом вивчено електрохімічну поведінку алюмінію в сірчанофосфорнокислому електроліті, що містить фенілуретилан і хромовий ангідрид. Встановлено, що зазначені добавки підвищують швидкість окислення алюмінію як в області активного розчинення, так і нестійкого пасивного стану. В електроліті H_3PO_4 — H_2SO_4 — CrO_3 поблизу стаціонарного потенціалу спостерігається знач-

на поляризація алюмінію. Визначено енергії активації процесу анодного розчинення металу, що пов'язуються із зміною електрофізичних властивостей оксидної плівки на Al. Органічні і неорганічні сполуки беруть участь у формуванні мікрорельєфу при електрохімічному поліруванні алюмінію.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of aluminium in a sulfate-phosphate electrolyte containing phenyl-urethylane and chromic anhydride has been studied by potentiodynamic method. It has been found that these additives increase the aluminium oxidation rate in the region of both active dissolution and unstable passive state. In the H_3PO_4 — H_2SO_4 — CrO_3 electrolyte, there is a strong aluminium polarization near the stationary potential. The activation energies of the anodic metal dissolution process, which are attributed to a change in the electrophysical properties of the oxide film on Al, have been determined. Organic and inorganic compounds take part in microrelief formation in the case of electropolishing aluminium.

1. Arrowsmith D. J., Cunningham P. J., Dennis J. K., Survida E. // Transactions of the Institute of Metal Finishing. -1981. -59, № 1. -P. 13—16.
2. Jumer J. F. // Electropolishing. Metal Finishing. -1987. -85, № 1A. -P. 404—412.
3. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987.
4. Arrowsmith D. J., Clifford A. W. // Transactions of the Institute of Metal Finishing. -1980. -58, № 2. -С. 63—66.
5. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Форолонова Н. Л. // Журн. прикл. химии. -1960. -33, № 9. -С. 2079—2084.
6. Грилихес С. Я., Федотьев Н. П. // Там же. -1967. -40, № 4. -С. 841—849.
7. Майтак Г. Р. // Укр. хим. журн. -1972. -38, № 9. -С. 945—950.
8. Зубова В. В., Лисогор А. И., Вдовенко И. Д. // Журн. прикл. химии. -1987. -60, № 7. -С. 1658—1660.
9. Кузнецова Т. Ф., Комаров В. С., Баркашина Е. Н. // Там же. -1987. -60, № 7. -С. 1482—1486.