

THE USE OF ACID SOLUTIONS OF THIOUREA IN THE PROCESSES OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL SURFACE TREATMENT OF SILVER AND ITS ALLOY 925°

Smirnova O., Pilipenko A., Osypa B., Morchenko Ye.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,

Kyrypchova Str. 2, 61002

The process of chemical cleaning of the surface of silver and its alloy 925° in a solution based on thiourea, sulfamic acid and surfactants is investigated. The composition of the solution and the conditions for its use are proposed. The product does not contain toxic and aggressive components and provides high quality cleaning of the tarnished surface to a shine.

For electrochemical polishing of silver and its alloy 925°, electrolytes based on thiourea, citric acid and ethylene glycol are proposed. The use of low concentrations of components and stationary electrolysis at low operating temperatures and current densities ensures high quality of silver surface treatment, minimal loss of precious metal, ease of technology implementation, high energy efficiency and environmental safety of the process.

The expediency of using acid solutions of thiourea in the surface treatment of silver products for the jewellery industry and other types of production is substantiated.

Keywords: silver; thiourea; chemical cleaning; electrochemical polishing; the polarization dependence.

ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛИХ РОЗЧИНІВ ТІОСЕЧОВИНИ В ПРОЦЕСАХ ХІМІЧНОЇ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СРІБЛА І ЙОГО СПЛАВУ 925°

Смірнова О. Л., Пилипенко О. І., Осипа Б. В., Морченко Є. В.

Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,

Харків, вул. Кирпичова 2, 61002

Розвиток сучасної ювелірної, електротехнічної й електронної промисловості, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів висуває

високі вимоги щодо якості поверхні благородних металів, у тому числі срібла і його сплавів, та до застосування нових екологічно чистих розчинів, які призначені для захисно-декоративної обробки поверхні.

Відомо, що вироби зі срібла і його сплавів під впливом повітря тьмяніють і змінюють свій зовнішній вигляд, а це призводить до втрати декоративних і функціональних властивостей. Якщо срібні вироби за технологією покривають золотом чи родієм, їх поверхня повинна бути ідеально підготовлена, а саме 1) бути вільною від оксидних і сульфідних плівок, що обумовлюють потемніння срібла і створення перехідного опору; 2) не мати раковин, вм'ятин, шорсткості, гострих кромek, слідів роботи інструменту, рисок і подряпин.

Процес хімічного очищення поверхні благородних металів, до яких відноситься срібло, має переваги в порівнянні з іншими відомими способами – механічної обробки, ультразвукової обробки та ін. через свою економічність, універсальність, малі втрати металів і, в деяких випадках, через поліпшення властивостей поверхневих шарів оброблюваних виробів. Однак, багатьом із засобів для чищення срібла властиві певні суттєві недоліки (присутність у розчинах вільних ціанідів, аміаку, агресивних кислот, абразивних часток), які є токсичними, малоефективними або шкодять поверхні.

Для отримання гладких і блискучих поверхонь для багатьох металів застосовується електрохімічне полірування. На жаль такий процес, незважаючи на його високу ефективність, має низку істотних недоліків:

- в якості електролітів використовуються розчини ціанідів або розчини концентрованих кислот з добавками шкідливих і токсичних речовин, що призводить до значних витрат на спеціальну вентиляцію та утилізацію відходів;
- складність коригування розчинів і їх регенерації;
- складність застосування умов нестационарного електролізу (реверс електричного струму, імпульсний електроліз).

Перспективним напрямком для розробки нових електролітів електрохімічного полірування срібла і його сплавів є використання нетоксичних і неагресивних розчинів, добавок поверхнево-активних речовин (ПАР), удосконалення умов проведення процесу. Але це можливо тільки при вивченні кінетики і механізму процесу та шляхів його оптимізації.

Мета роботи – дослідити процес хімічного очищення й електрохімічного полірування поверхні срібла і його сплаву 925° в кислих розчинах тіосечовини з добавками ПАР, а також обґрунтувати обрані склади розчинів і умови проведення технологічних процесів.

1. Методика проведення експерименту

Для приготування розчинів використовували хімічно чисті реагенти і дистильовану воду. В якості робочих зразків застосовували пластинчасті електроди, виготовлені зі срібла марки Ср 999,9° та марки Ср 925° з робочими поверхнями 1 і 5 см². Вилучення дорогоцінного металу з відпрацьованих розчинів здійснювали методом електролітичного осадження срібла на катоді або методом контактного осадження срібла цинковим порошком.

Поляризаційні виміри при дослідженні анодних процесів здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПИ 50-1.1 та електрохімічної комірки типу ЯСЭ-2. Допоміжний електрод – платина, електрод порівняння – хлорид-срібний. Стаціонарний електроліз проводили із застосуванням стабілізованого джерела електричного струму Б5-46. Гравіметричні виміри виконували за допомогою аналітичних ваг ВЛП-200 і CERTUS BALANCE CBA. Морфологію поверхні електроду досліджували за допомогою пристрою ПМТ-3.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Деякі засоби для хімічного очищення срібла містять у своєму складі тіосечовину, яка сприяє ефективному видаленню сульфідних плівок із поверхні срібла [1]. Але дії однієї тіосечовини недостатньо для повного й ефективного очищення поверхні потьмянілих срібних виробів. Тому у водний розчин

тіосечовини, що досліджувався, додатково вводили сульфамінову кислоту, етиловий спирт і гліцерин у співвідношенні компонентів, поданому в [2].

Всі компоненти даного розчину мають певні функції. Тіосечовина сприяє розчиненню поверхневого оксиду і сульфідів срібла за рахунок утворення комплексних сполук. Сульфамінова кислота полегшує руйнування важкорозчинних комплексів срібла, є емульгатором та підтримує кислий рівень рН, що забезпечує стабільність засобу. Етиловий спирт виконує функцію органічного розчинника і сприяє блиску очищеної поверхні. Гліцерин додається для зниження адгезії плівки з продуктів розчинення до поверхні срібла.

При очищенні срібних виробів у кислому тіосечовинно-сульфаматному розчині на їх поверхні перебігають наступні реакції:



Час очищення виробів залежить від ступеню забруднення поверхні, але, як правило, не перевищує 5 хвилин. Результати процесу показано на рис. 1.



Рис. 1. Вигляд ювелірного виробу до чищення (зліва) і після чищення (справа)

Застосування даного засобу дозволяє підвищити якість і товарний вигляд виробів зі срібла і його сплавів при повній безпеці для оточуючого середовища. Засіб не містить абразивних матеріалів, а отже не дряпає поверхню срібла, є універсальним і простим в експлуатації, доступним і недорогим для його промислового виробництва. Засіб можна застосовувати в побуті, в ювелірній практиці, в антикварних магазинах, у сховищах музеїв при реставрації виробів із срібла, що мають художню та історичну цінність.

Дослідження кінетики анодних реакцій на сріблі в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах проводилося в роботах [3–5]. На підставі отриманих кінетичних даних проведено розробку і оптимізацію процесу полірування срібла, згідно з поставленою науково-дослідною задачею, і запропоновано електроліт, який містить у своєму складі тіосечовину, лимонну кислоту і етиленгліколь у співвідношенні компонентів, поданому в [6].

Анодне розчинення срібла відбувається в умовах часткової пасивації його поверхні, що обумовлено формуванням в'язкої оксидно-сольової плівки, яка утворюється при взаємодії іонів розчиненого металу з молекулами тіосечовини та цитрат-аніонами. Графоаналітичною обробкою поляризаційних потенціодинамічних залежностей, отриманих для срібла в кислих тіосечовинно-цитратних розчинах, встановлено, що реакція анодного розчинення металу перебігає переважно з дифузійним контролем.

Склад електроліту полірування строго обґрунтований. Тіосечовина є лігандом і утворює з іонами срібла стійкі комплексні сполуки типу $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$ ($K_i = 2,1 \cdot 10^{-15,06}$). Лимонна кислота сприяє стабільності електроліту та інтенсифікації анодного процесу. Етиленгліколь є поверхнево-активною речовиною, що створює на поверхні срібла в'язкий адсорбційний шар. За рахунок цього якість полірування поліпшується, а зчеплення оксидно-сольової плівки з рельєфом поверхні срібла послаблюється, і продукти процесу полірування легко видаляються шляхом промивання у проточній воді.

Процес обробки є ефективним у стаціонарному режимі при температурі розчину 18–25 °С й анодній густині струму 0,15–0,25 А/дм². Втрати металу при розчиненні срібла становлять 10–15 мг/хв з 1 дм² оброблюваної поверхні. У результаті процесу електрохімічного полірування виробів відбувається розчинення виступів мікрорельєфу і згладжування поверхні срібла, зменшення величини шорсткості до утворення дзеркального блиску.

Оскільки в результаті полірування в розчині електроліту з часом накопичується срібло, доцільно паралельно з анодним процесом проводити відновлення металу на катоді у вигляді компактного осаду. Тому в якості катодного матеріалу краще застосовувати срібло марки Ag 999,9°.

Ювелірний сплав срібла 925° містить наступні компоненти: Ag (92,5 %), Cu (6,5 %), Zn (1 %). Тому при дослідженні процесу полірування такого сплаву слід враховувати анодну поведінку не тільки срібла, а й і міді, тобто дані метали повинні розчинятися при однакових граничних густинах струму.

Аналіз анодних поляризаційних залежностей (рис. 2), отриманих на сріблі і міді в розчинах із різними концентраціями тіосечовини і лимонної кислоти, показав, що таким вимогам відповідає електроліт, в якому молярне співвідношення концентрацій $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ відповідно складає 2,5 : 1. Напроти, в електроліті з молярним співвідношенням 1 : 1 (для цих самих компонентів розчину) граничні густини струму суттєво різняться між собою, що робить процес полірування сплаву срібла 925°, на відміну від чистого срібла, неефективним.

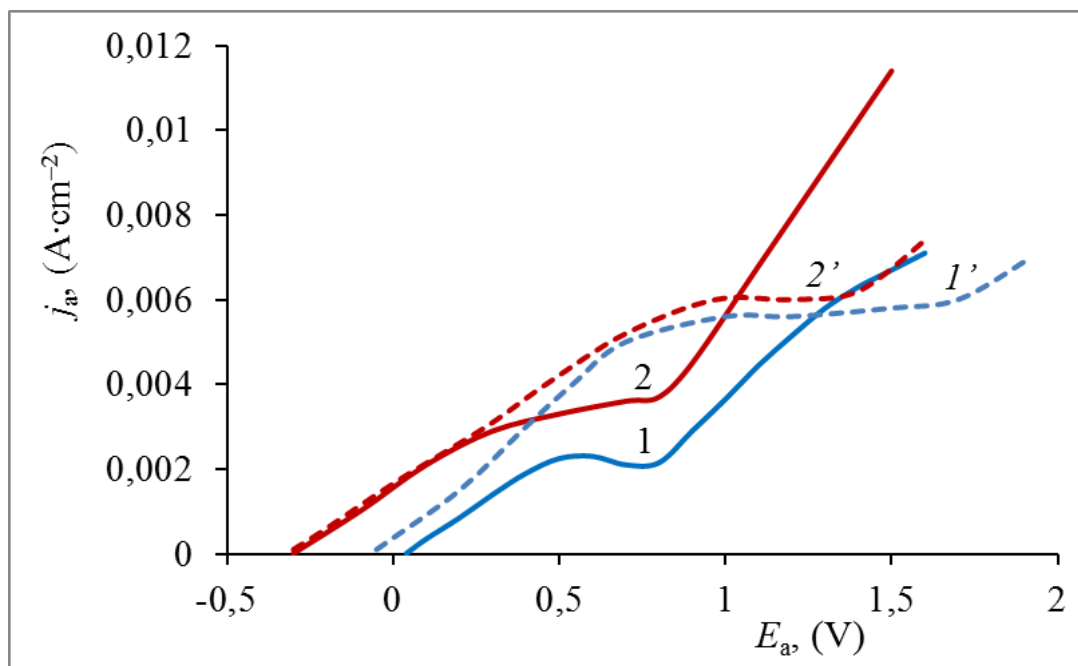


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності, зняті при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $v_s = 1 \cdot 10^{-2}\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$:
 $1 - \text{Ag}$, $2 - \text{Cu}$, $0,1\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$;
 $1' - \text{Ag}$, $2' - \text{Cu}$, $0,25\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Результати експерименту при дослідженні електрохімічного полірування сплаву срібла 925° у стаціонарному режимі електролізу подано у табл. 1.

Таблиця 1. Параметри електрохімічного полірування сплаву срібла 925° у розчині $0,25\text{ M CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Режим	I , А	U , В	S , см ²	τ , хв	ВС _а , %	Питомі втрати металу $\Delta m_{\text{пит}}$, мг/(дм ² · хв)
“Струм”	0,017		5	10	100	24
“Струм”	0,018				79	16
“Напруга”		2,3				15
“Напруга”		2,4				15

Таким чином, застосування для електрохімічного полірування срібла малоконцентрованого електроліту на основі органічних речовин, проведення стаціонарного електролізу при невисоких температурах і густинах струму забезпечує гарну якість обробки поверхні, мінімальні втрати дорогоцінного металу, простоту реалізації, енергоефективність і екологічну безпеку процесу.

3. Висновки

Показано доцільність застосування кислих розчинів тіосечовини для технологій захисно-декоративної обробки срібних виробів, а саме – для процесів хімічного чищення та електрохімічного полірування поверхні.

Встановлено, що розчини тіосечовини є стабільними у присутності сульфамінової або лимонної кислоти, а ПАР виконують певні функції і позитивно впливають на якість обробки поверхні срібла і його сплаву 925°.

Результати досліджень пройшли апробацію, що робить їх перспективними для подальшого використання в сучасних технологіях благородних металів.

Література

[1] I. Kh. Khalilov, Gal'vanotekhnika dlya yuvelirov: Prakt. posobiye. – Saratov, 2003.

[2] Patent UA № 135724, МПК C23G 1/02. Zasiб dlya chyshchennya vyrobiv zi sribla i yoho splaviv.

[3] O. L. Smirnova, M. A. Belyak, Visnyk NTU "ХІІ", 35 (2016), 96–101.

[4] O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov, Visnyk NTU "ХІІ", 49 (2017), 72–78.

[5] O. Smirnova, A. Brovin, A. Pilipenko, Yu. Zhelavska, Materials Today: Proceedings, 6 (2019), 141–149.

[6] Patent UA application № u 2019 05 361 (20.05.2019), МПК C25F 3/16, МПК C25F 3/22. Elektrolit dlya elektrokhimichnoho poliruvannya sribla.