

5. Заявка № а 2016 11847 Україна, МПК (06.2016) C25D 3/00, C25D 5/00, C25D 7/00. Спосіб електрохімічного одержання покриттів в магнітному полі [Текст] / Ковальов С. В., Гірін О. Б., Косолапов А. О. (Україна); заявник та патентовласник держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім.-технол. ун-т». – № а 2016 11847 ; заявл. 23.11.16.

УДК 544.6

С.Г. Дерибо, доц. канд. техн. наук;
В.М. Артеменко, доц. канд. техн. наук;
М.Д. Бондаренко; Т.С. Бохан; К.О. Савченко
НТУ «ХПИ», Харьков

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА И ЕГО ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Введение. Электрохимическое полирование довольно широко используется для финишной обработки серебряных гальванических покрытий, а также изделий из серебра и его сплавов.

Перечень применяемых для этих целей электролитов невелик и ограничивается растворами, в состав которых входят лиганды, образующие с серебром цианидные, сульфитные, аммиачные, роданидные и другие прочные комплексные соединения [1-4].

Проведенный анализ показал, что наиболее перспективными для финишной обработки серебра и его сплавов являются растворы на основе роданида калия (KCNS).

Цель проведенных исследований состояла в оптимизации содержания роданида калия в растворе и режима анодной обработки, обеспечивающих высокое качество полированной поверхности как серебра, так и его ювелирного сплава SrM925 .

Результаты эксперимента и их обсуждение. На первом этапе проводилось изучение влияния концентрации KCNS (1, 2, 4, 6, 8 моль/дм³) путем анализа анодных вольтамперных характеристик, полученных на серебре и на ювелирном сплаве.

Как видно из рис. 1 и рис. 2. анодные поляризационные кривые как для серебра, так и для сплава SrM925 при всех исследованных концентрациях KCNS имеют классическую форму, которая отражает переход от активного растворения металла (в диапазоне потенциалов от -0,1В до +0,45В) до активно-пассивного состояния (в диапазоне потенциалов от +0,5В до +1,2В). Следует отметить, что снижение плот-

ности тока по сравнению с пиковым значением для концентраций KCNS от 4 моль/дм³ до 8 моль/дм³ невелико, что свидетельствует о достаточно высокой скорости растворения металла в данной области потенциалов. При более низких концентрациях лиганда имеет место значительный спад тока вплоть до перехода анода в пассивное состояние.

Концентрация лиганда существенно влияет на значение плотности тока как в области активного растворения металла, так и в области активно-пассивного состояния анода: с увеличением концентрации KCNS растет высота пика на поляризационных кривых и соответственно, скорость анодного растворения металла (рис.1 и рис.2).

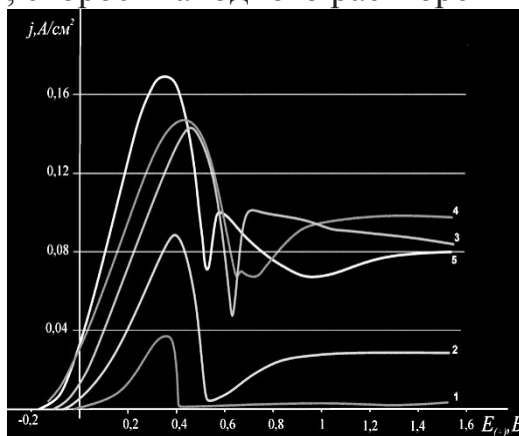


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые серебра в растворе KCNS: 1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³.

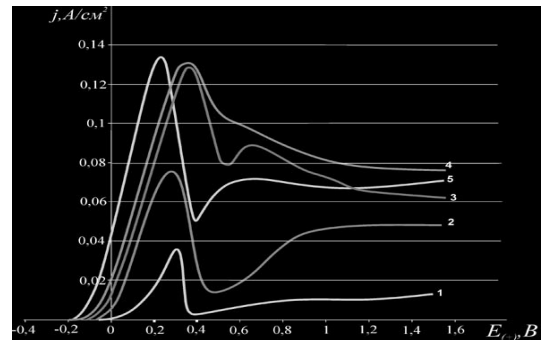
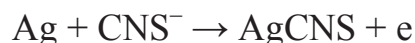


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые сплава SrM925 в растворе KCNS: 1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³.

В области активного растворения серебра и сплава происходит образование комплексов серебра с разными координационными числами $[Ag(CNS)_2]^-$, $[Ag(CNS)_3]^{2-}$ и $[Ag(CNS)_4]^{3-}$, причем основной вклад вносят ионы $[Ag(CNS)_4]^{3-}$ ($K_n = 8,32 \cdot 10^{-11}$) [4].

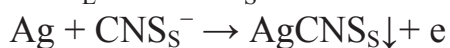
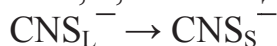
При сдвиге потенциала анода в положительную сторону скорость анодного растворения серебра снижается из-за образования на поверхности анода пассивной солевой пленки, блокирующей растворение анода. Как и в других комплексных электролитах, причиной пассивации является формирование на аноде труднорастворимой соли AgCNS согласно реакции:



Образование солевой пленки AgCNS приводит к переходу анода от активного состояния в активно-пассивное, и, как следствие, к снижению анодной плотности тока.

В области активно-пассивного состояния в результате взаимодействия AgCNSiCNS^- происходит образование растворимых комплексных соединений серебра с роданид-ионами, приводящее к частичному растворению солевой пленки и депассивации анода. В этой области потенциалов растворение серебра протекает с умеренной скоростью, обусловленной непрерывным образованием и растворением пассивной пленки. Именно этот процесс и обуславливает получение гладкой блестящей поверхности металла, то есть его электрохимическое полирование.

Образование и растворение пленки в данной области потенциалов лимитируется скоростью доставки к аноду роданид-ионов (диффузионный контроль процесса). Таким образом, процесс полирования серебра включает адсорбцию на поверхности анода роданид-ионов (CNS_s^-), ионизацию серебра, формирование пленки труднорастворимого соединения AgCNS_s , дальнейшее присоединение групп лиганда с образованием растворимых комплексных ионов с координационными числами 2, 3, 4 и отвод их вглубь раствора:



На рис.3 представлены зависимости пиковых плотностей тока растворения серебра и сплава от концентрации KCNS в электролите. Характерной особенностью этих зависимостей является наличие на них двух линейных участков: 1-й – со значительным углом наклона в интервале концентраций роданида калия 1–4 моль/дм³ и 2-й (практически горизонтальный) отражает пиковые плотности токов в области концентраций KCNS 4–8 моль/дм³.

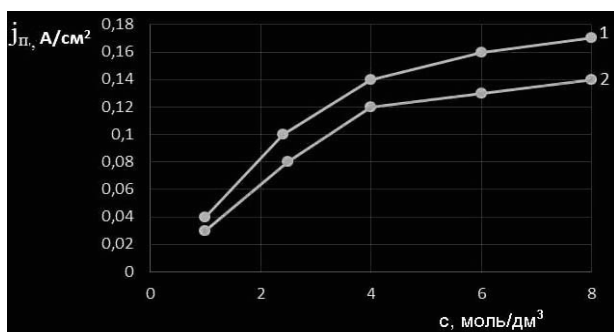


Рисунок 3 - Зависимость пиковых анодных плотностей тока от концентрации KCNS для серебра (кр.1) и сплава CrM925 (кр.2)

В области концентраций KCNС от 1 до 4 моль/дм³ наблюдается резкое увеличение пиковых значений плотности тока, что свидетельствует об ускорении анодного процесса. Дальнейший рост концентрации лиганда в электролите существенного влияния на скорость растворения как серебра, так и сплава СрМ925 не оказывает.

Полученные данные позволили обосновать выбор оптимальной концентрации роданида калия – 4 моль/дм³ – для проведения процесса анодного растворения серебра и сплава в режиме электрополирования.

Визуальный осмотр образцов подтверждает данные графоаналитической обработки полученных результатов. Поверхность образцов после анодной обработки в растворах с концентрацией роданида калия 1–2 моль/дм³ покрыта матовой серой пассивной пленкой. Серебро, обработанное в электролите с концентрацией KCNС 4–6 моль/дм³, имеет светлую блестящую поверхность.

Кроме концентрации роданида калия на качество обрабатываемой поверхности существенное влияние оказывает режим электролиза, обеспечивающий протекание анодного процесса в активно-пассивной области потенциалов. Полирование поверхности и серебра, и сплава СрМ925 достигается как в стационарном, так и в импульсном режимах, однако в последнем случае качество полирования значительно выше. Использование коротких импульсов, рекомендованное в [3], не дало положительных результатов, так как для формирования пассивирующей пленки нужно определенное время. Варьирование импульсного режима в широких пределах позволило установить, что оптимальный эффект достигается при длительности импульса 0,5–1 с и скважности 8–10, что хорошо согласуется с результатами других авторов [4].

Выводы. Процесс электрополирования изделий из серебра и сплава СрМ925 рекомендуется вести в растворе, содержащем 4 моль/дм³ KCNС при импульсном режиме с амплитудой импульса 0,6–0,8 А/см², длительностью импульса 0,2–2,0 с и скважностью 8–10. Время анодной обработки составляет 1–2 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Жеребилов А.Ф., Захарова Н.М. О механизме электрохимического растворения серебра в цианистых растворах. – Электрохимия. 1996. Т.32. №7. с. 903–905.
2. Галанин С.И., Гришина Е.П., Иванова О.А. Осциллографические исследования процесса электрохимического полирования сплава серебра СрМ 925 импульсным током в тиосульфатном электролите.–

В сб.: Современные электрохимические технологии в машиностроении. Иваново: ИГХТУ. 2003. С. 25.

3. Юзикис Л.А., Янкаускас Т.Ю. и др. Электрохимическое полирование серебра в аммиачно-нитратном электролите // Журнал прикладной химии. 1979. т. 52. № 7. с. 1659–1661.

4. Бек Р.Ю., Паутов В.Н., Лифшиц А.С. Изучение процесса разряда ионов серебра из роданистых электролитов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Вып.1 №2. С. 22–25

УДК 541.18

¹Кропотов С.Ю., ^{1,2}Герасимова Т.В., ^{1,2}Агафонов А.В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
kropotov-s-u@yandex.ru

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI), ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГИБКИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

Электрохромные (ЕС) материалы могут обратимо изменять свои оптические свойства (коэффициент отражения, коэффициент пропускания и поглощение) при приложении напряжения. В последние годы электрохромные устройства (ECD), изготовленные из этих материалов, привлекли огромное внимание благодаря их потенциальному применению, в качестве смарт-стекло, оптических дисплеев и зеркал заднего вида. По сравнению с жесткими ECD, изготовленных с использованием стеклянных подложек, гибкие электрохромные устройства стали очень востребованы, поскольку такие устройства могли бы снизить издержки производства. Однако разработка и практическое применение гибких ECD серьезно ограничены технологиями изготовления. Традиционные методы изготовления гибких электрохромных пленок - магнетронное напыление, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение и литография, обычно требуют дорогостоящего оборудования, строгих условий эксперимента и нескольких этапов обработки. К недостаткам электрохромных покрытий на гибких субстратах относится то, что они могут трескаться и отслаиваться от подложки после повторного изгиба или деформации из-за плохой адгезии между материалами и гибкой подложкой.