

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ ЗОЛОТА БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПОЛИРОВАНИЯ

Костромской государственной технологической университет,  
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, Россия, [ikalinnikov@ya.ru](mailto:ikalinnikov@ya.ru)

### Введение

Современное ювелирное производство характеризуется следующими значимыми факторами:

- постоянным усложнением сложнопрофильности поверхности изделий;
- резким увеличением номенклатуры выпускаемых изделий при тенденции перехода к единичным экземплярам;
- необходимостью принципиального сокращения сроков изготовления изделий;
- использованием сплавов с различными лигатурами, обладающими разными физико-механическими свойствами.

Необходимость учета этих факторов требует внедрения новых гибких производственно-технологических циклов изготовления ювелирных изделий, так как традиционные технологические приёмы во многом становятся малоэффективны. В наибольшей степени это относится к операциям финишной обработки поверхности. Электрохимическое полирование (ЭХП) поверхности изделий можно применять как на промежуточных, так и на заключительных этапах обработки [1–6]. При этом предпочтение отдается биполярным импульсам тока прямоугольной формы, что доказано комплексом экспериментальных исследований и производственных испытаний [7–10]. Однако выбор оптимальных амплитудно-временных параметров импульсов тока при ЭХП сплавов с использованием различных лигатур вызывает определенные трудности из-за малой изученности процессов, происходящих на границе раздела обрабатываемый электрод-раствор электролита в условиях ЭХП биполярными импульсами тока.

Исследования анодной поляризации униполярными и биполярными импульсами тока регулируемых амплитудно-временных параметров (АВП) проводились ранее при отсутствии ограничений анодному растворению [11, 12]. Однако условия ЭХП принципиально отличаются – при эффективном полировании параллельно протекают два процесса: анодное растворение и формирование на поверхности анода и в прианодных областях электролита фаз, ему препятствующих. Столь сложные анодные процессы неизбежно отражаются на зависимостях поляризация-время и ток-время. Эффект полирования определяется соотношением скоростей процессов формирования на поверхности металла пассивирующего слоя и его растворения в электролите, причём скорости этих процессов должны быть достаточно высоки [13].

В работе исследована поляризация поверхности ювелирных сплавов золота 585-й пробы различных цветов (красного, европейского жёлтого и белого) биполярными импульсами тока в электролите полирования с целью определения критериев подбора АВП импульсов для оптимизации режимов ЭХП.

### Методика эксперимента

Для исследования использовались образцы размером 10×8×2 мм (площадь полируемой поверхности 80 мм<sup>2</sup>), выполненные литьем по выплавляемым моделям из сплавов, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Составы исследованных сплавов (ГОСТ 6835-2002)

Марка сплава	Цвет сплава	Состав сплава, %						
		Au	Ag	Cu	Pd	Ni	Zn	In
ЗлСрМ 58,5-5,5	Красный	59,50	5,77	33,80	—	—	0,93	—
ЗлСрМ 58,5-30	Желтый	58,31	31,14	10,56	—	—	—	—
ЗлНМЦ 5,5-25-5,5	Белый	60,20	1,16	26,66	—	5,70	5,81	0,47

Образцы закреплялись в державке специальной конструкции с токоподводом, в которой они тщательно позиционировались относительно катода, выполненного из листового титана, и твёрдого золотого электрода сравнения (зонда). Ошибки измерений минимизировались с помощью методики, описанной в [12, 14]. Поверхность образцов тщательно очищалась от загрязнений, промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Образцы поляризовались одиночными биполярными импульсами и непрерывной их последовательностью от импульсного источника питания (ИИП), выполненного на основе программируемого логического контролера ОР6800 [15]. ИИП позволяет независимо задавать временные параметры импульсов от 100 мкс до 10 мс с шагом 100 мкс. Режим генерации выбирается (одиночный импульс, определенное число импульсов, ручной останов). Форма выходного напряжения ИИП представлена на рис. 1. Амплитуды тока в импульсах независимо регулируются от 0 до 10 А.

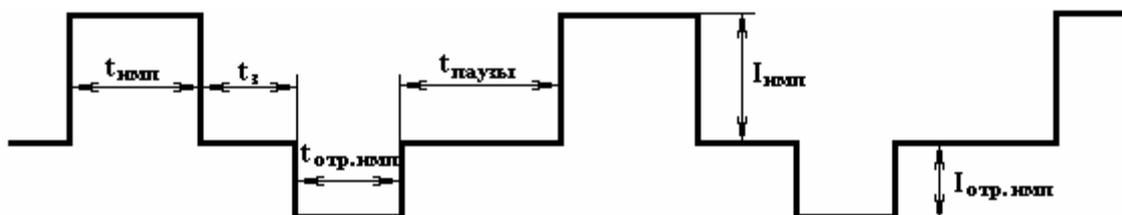


Рис. 1. Форма выходного напряжения импульсного источника питания.  $t_{ИМП}$  – длительность импульса тока положительной полярности (ИТПП) – длительность первого временного интервала;  $t_{отр.ИМП}$  – длительность импульса тока обратной полярности (ИТОП) – длительность второго временного интервала;  $t_z$  – задержка между окончанием ИТПП и началом ИТОП – длительность третьего временного интервала;  $t_{паузы}$  – пауза между окончанием ИТОП и началом последующего ИТПП – длительность четвертого временного интервала;  $I_{ИМП}$  – амплитуда ИТПП;  $I_{отр.ИМП}$  – амплитуда ИТОП

При исследованиях использовался электролит на основе тиокарбамида и серной кислоты: 7%  $H_2SO_4$  + 9%  $SC(NH_2)_2$ . Нагревательная система поддерживала заданную температуру электролита.

Зависимости поляризация-время и ток-время фиксировались цифровым двухканальным осциллографом марки GRS-6052A с функцией оцифровки данных и снабжённого портом RS-232 для связи с компьютером.

Сервисное программное обеспечение позволяет управлять осциллографом программно, отображать полученные данные на экране и сохранять их в файлы \*.csv, содержащие информацию о выбранном канале осциллографа, масштабе (вольты и секунды на деление), а также таблицу из 1000 оцифрованных данных, принимающих значение от 0 (минимум) до 255 (максимум). Данный формат неудобен для дальнейшей математической обработки и графического отображения данных. Поэтому разработана программа, преобразующая информацию из большого количества \*.csv файлов в базу данных, состоящую из таблиц значений измеренных величин. Возможно составление сводных таблиц отдельных экспериментальных результатов и их отображение в графическом виде. Результирующие зависимости поляризация-время и ток-время представляют собой среднее значение по 5 экспериментам, проведенным в одинаковых условиях. Проводилось математическое «сглаживание» полученных зависимостей.

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе электроды поляризовались одиночной парой импульса тока прямой полярности (ИТПП) и импульса тока обратной полярности (ИТОП) изменяемых амплитудно-временных параметров при 20, 30 и 40°C. Выбор температур определён целесообразностью использования относительно холодных электролитов для ЭХП сплавов золота [8, 10]. На рис. 2 представлены полученные зависимости на «красном» золоте. В начале импульса в общем значение потенциала мгновенно включается падение напряжения в слое электролита между поверхностью исследуемого электрода и концом электрода-зонда, обозначенное на рисунке « $IR_{эл}$ » (рис. 2). Оно также практически мгновенно исчезает в момент окончания импульса.

Видно, что увеличение длительности ИТОП (так и его амплитуды, то есть количества электричества в нем) приводит к спаду тока в импульсе при соответствующем увеличении катодной поляризации и существенном увеличении продолжительности ее релаксации к стационарному значению после окончания ИТОП. Причем чем больше увеличение количества электричества, тем существеннее рост пика катодной поляризации в конце импульса и продолжительнее ее последующая ре-

лаксия. Такой ход кривых может свидетельствовать, например, о начале обильного выделения водорода, экранирующего поверхность электрода, примерно через 1 мс действия ИТОП.

Последовательное увеличение  $t_3$  (рис. 3) не приводит к искажению формы импульсов и хода поляризации. Такой же эффект наблюдается при увеличении длительности и амплитуды ИТОП, а также при увеличении  $t_3$ , если количество электричества в ИТОП мало.

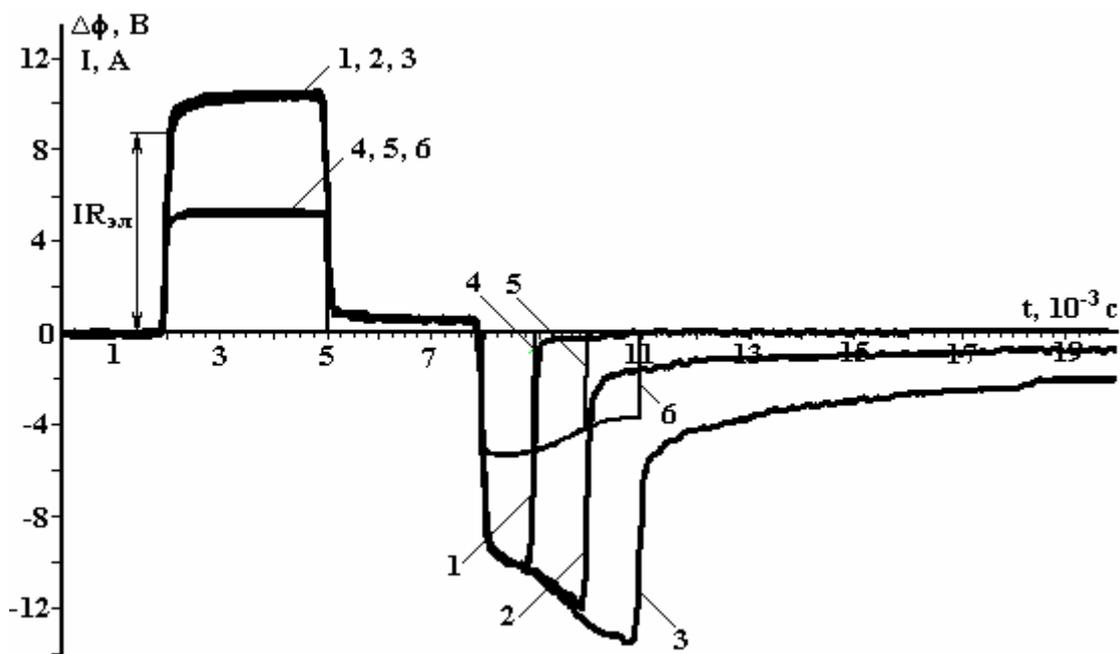


Рис. 2. Зависимости поляризация-время (1, 2, 3) и ток-время (4, 5, 6) при анодной поляризации «красного» золота одиночными парами биполярных импульсов тока следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 7 \text{ А/см}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 3 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ОТР.ИМП}}$ , мс: 1, 4 – 1; 2, 5 – 2; 3, 6 – 3,  $t_{\text{ЭЛ}} = 30^\circ\text{С}$ . « $IR_{\text{ЭЛ}}$ » – падение напряжения в электролите между поверхностью анода и электродом-зондом

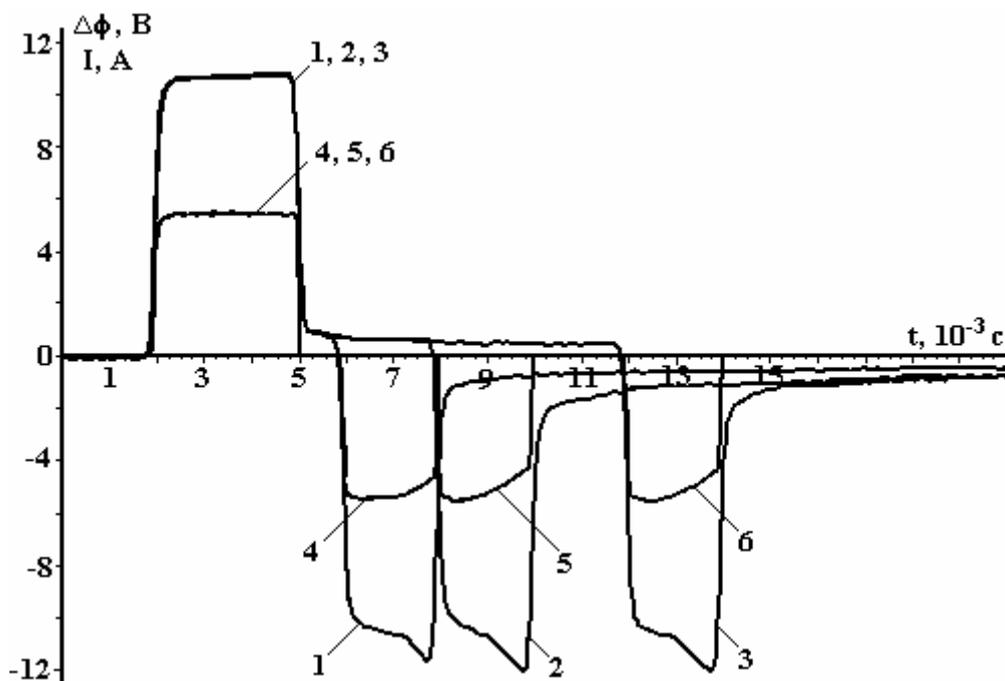


Рис. 3. Зависимости поляризация-время (1, 2, 3) и ток-время (4, 5, 6) при анодной поляризации «красного» золота одиночными парами биполярных импульсов тока следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 7 \text{ А/см}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_3$ , мс: 1, 4 – 1; 2, 5 – 3; 3, 6 – 7,  $t_{\text{ОТР.ИМП}} = 2$ ,  $t_{\text{ЭЛ}} = 30^\circ\text{С}$

При поляризации непрерывной последовательностью импульсов картина усложняется (рис. 4). Катодная поляризация изменяется – в частотном режиме ее релаксация протекает медленнее. Изменяются форма ИТОП и ход катодной поляризации. Быстрее формируется перепад в ИТОП, он динамичнее, ярче выражен – это можно объяснить нарастанием газовыделения от импульса к импульсу. Появляется выброс тока по переднему фронту ИТПП при определенных АВП, что объясняется накоплением продуктов анодных реакций на поверхности электрода [12].

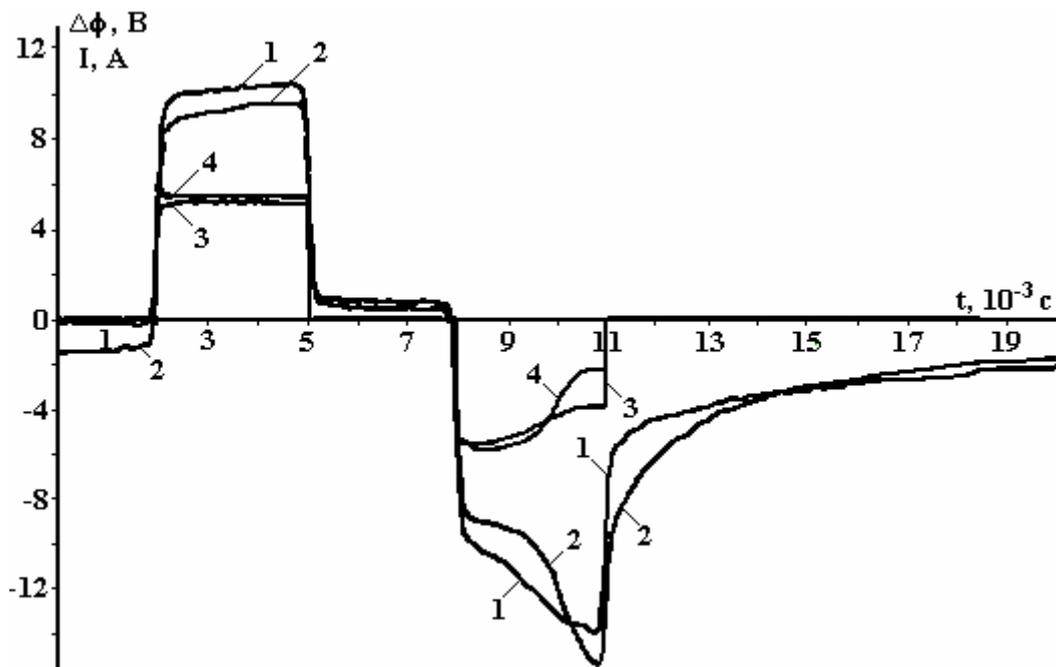


Рис. 4. Зависимости поляризация-время (1, 2) и ток-время (3, 4) при анодной поляризации «красного» золота одиночными парами биполярных импульсов тока (1, 3) и их непрерывной последовательностью (2, 4) следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 7 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 3 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ОТР.ИМП}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{паузы}} = 10 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ЭЛ}} = 30^\circ\text{C}$

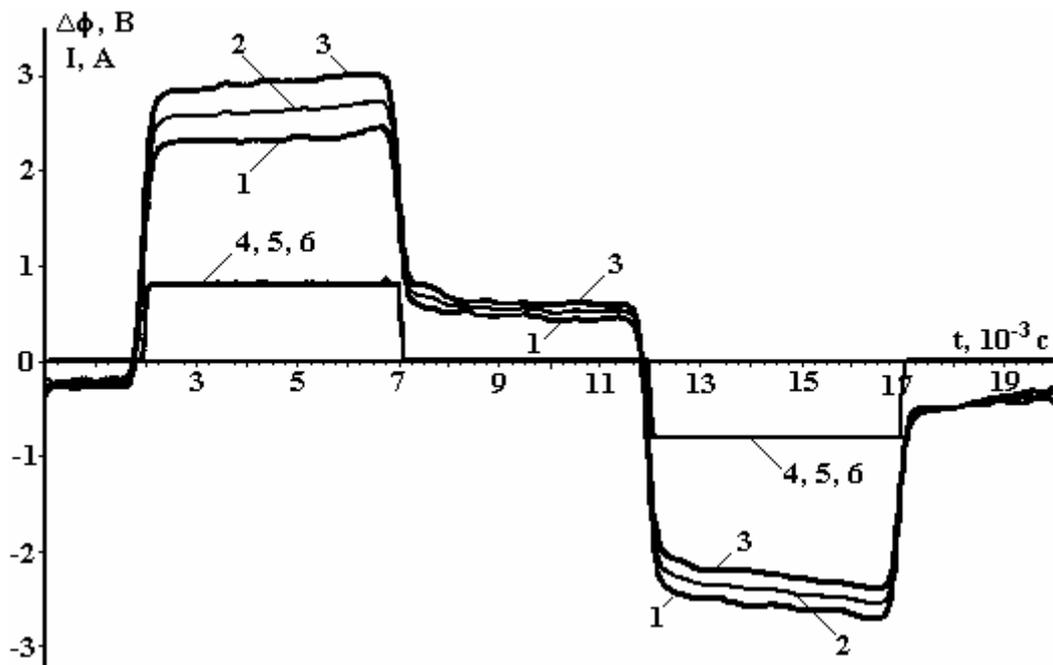
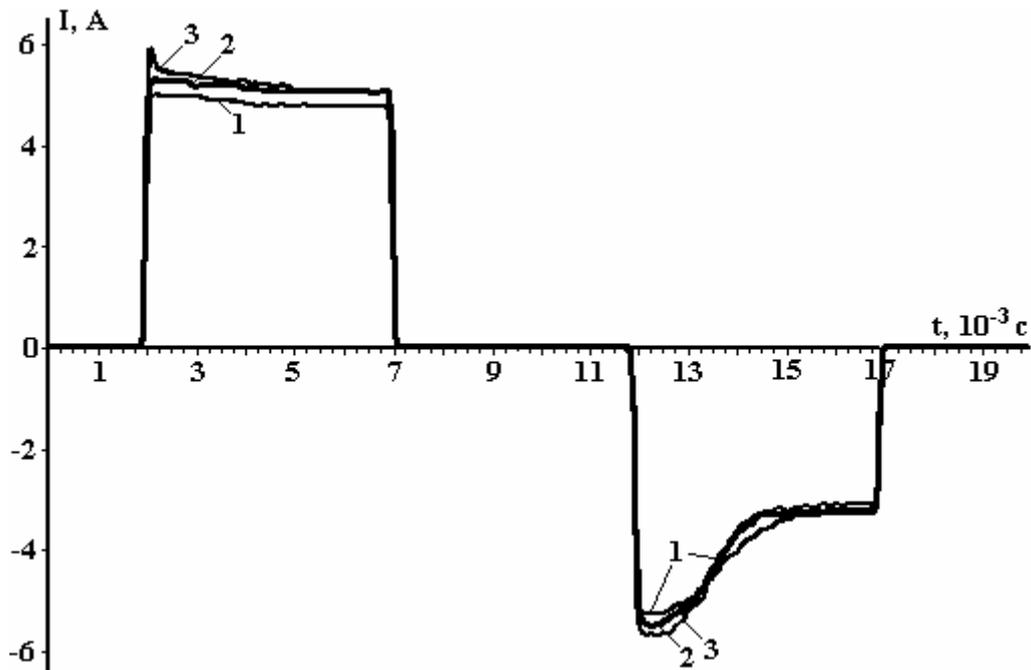
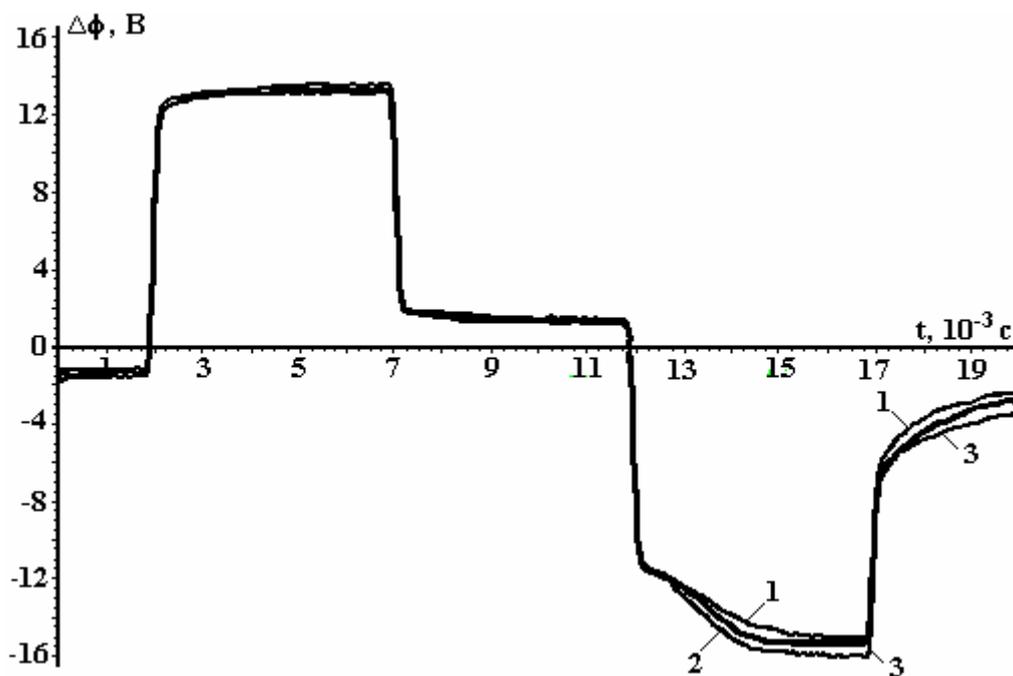


Рис. 5. Зависимости поляризация-время и ток-время при анодной поляризации «красного» золота непрерывной последовательностью биполярных импульсов тока следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 5 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 5 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ОТР.ИМП}} = 5 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{паузы}} = 10 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ЭЛ}}$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

Влияние температуры при незначительном количестве электричества в ИТПП и ИТОП достаточно ожидаемо – с ее ростом уменьшается величина анодной и катодной поляризаций (рис. 5). Однако с ростом количества электричества в импульсе картина явно меняется (рис. 6). При росте температуры появляется пик на переднем фронте ИТПП, нарастают процессы перепада тока в ИТОП, резко увеличиваются величина и продолжительность релаксации катодной поляризации. Всё это свидетельствует о накоплении продуктов катодных и анодных реакций от импульса к импульсу с ростом температуры электролита.



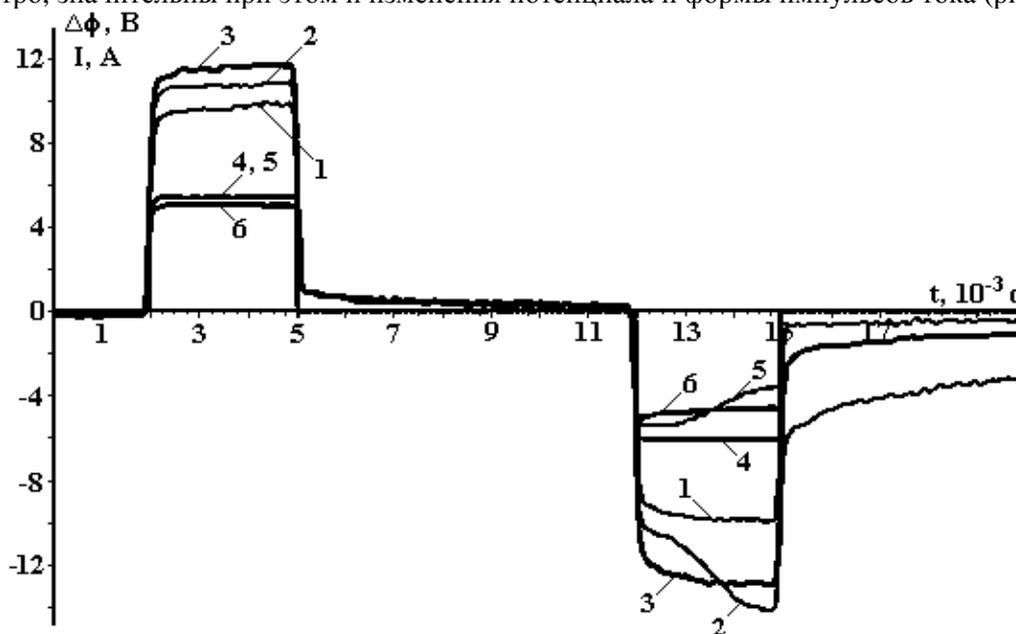
a



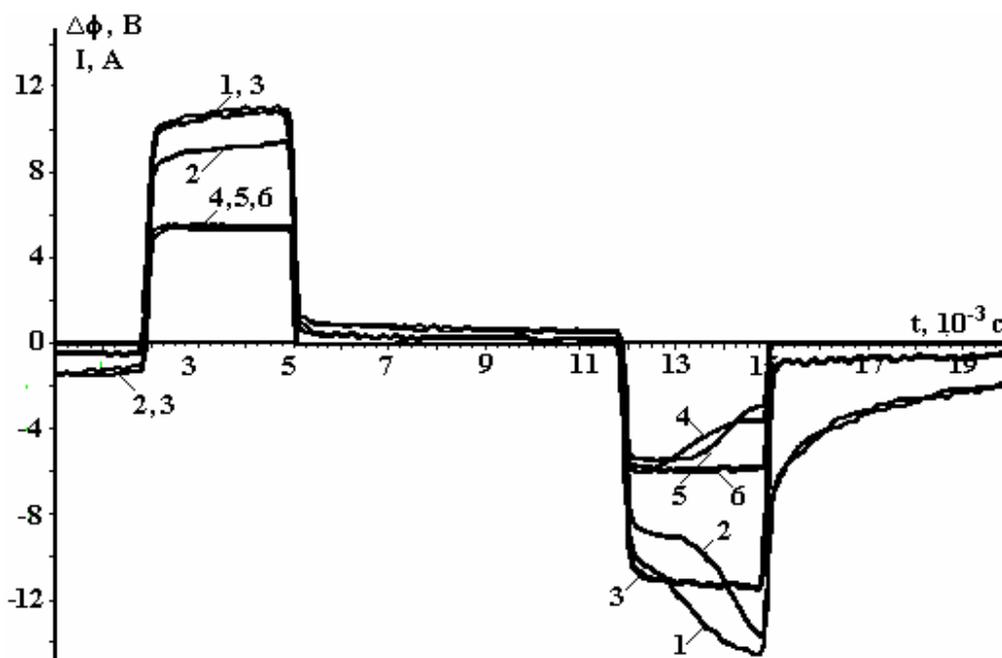
б

Рис. 6. Зависимости ток-время (а) и поляризация-время (б) при анодной поляризации «красного» золота непрерывной последовательностью биполярных импульсов тока следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 7 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 5 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 5 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ОТР.ИМП}} = 5 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{паузы}} = 10 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ЭЛ}}$ , °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

Влияние состава сплава на ход поляризационных зависимостей значительно. При поляризации одиночной парой ИТПП и ИТОП наблюдается относительный рост поляризации в ряду «желтое-красное-белое» золото (рис. 7,а). О нарастании пассивационных явлений свидетельствуют незначительное падение тока в ИТПП, начинающееся примерно через 0,5 мс, и соответственный рост анодного потенциала. Аналогично при превышении ИТОП определенного количества электричества происходят резкие скачки катодного потенциала, которые могут быть сопряжены с побочными реакциями выделения водорода. Увеличивается при этом и продолжительность релаксации катодного потенциала. Видно, что динамика процессов на разных сплавах различна. Например, на «желтом» золоте в ИТОП влияние побочных реакций на потенциал незначительно, поэтому и катодный потенциал незначителен и быстро релаксирует. Напротив, на «белом» золоте побочные процессы начинаются очень быстро, значительны при этом и изменения потенциала и формы импульсов тока (рис. 7,а).



а



б

Рис. 7. Зависимости поляризация-время (1, 2, 3) и ток-время (4, 5, 6) при анодной поляризации различных сплавов золота одиночными парами биполярных импульсов тока (а) и их непрерывной последовательностью (б) следующих параметров:  $i_{\text{имп}} = i_{\text{отр.имп}} = 7 \text{ А/см}^2$ ,  $t_{\text{имп}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 7 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{отр.имп}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{паузы}} = 10 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{эл}} = 30^\circ\text{С}$ . 1, 4 – «жёлтое»; 2, 5 – «красное»; 3, 6 – «белое» золото

При поляризации непрерывной последовательностью импульсов картина изменяется (рис. 7,б). На «белом» золоте при изменении полярности импульсов быстро нивелируется рост катодного потенциала, связанный с побочными процессами. На «желтом», наоборот, влияние побочных процессов быстро накапливается от импульса к импульсу. Эти два сплава как бы меняются местами. При укорочении длительности ИТОП наиболее быстро удаётся скомпенсировать анодный потенциал на «желтом» золоте (рис. 8): при одинаковых параметрах импульсов на нем уже наблюдается «перекompенсация», у «белого» – перекompенсация незначительная, а у «красного» – полная компенсация потенциала. Таким высоким динамизмом процессов на поверхности «жёлтого» золота можно объяснить смену картины при переходе от поляризации одиночной парой импульсов к поляризации их непрерывной последовательностью.

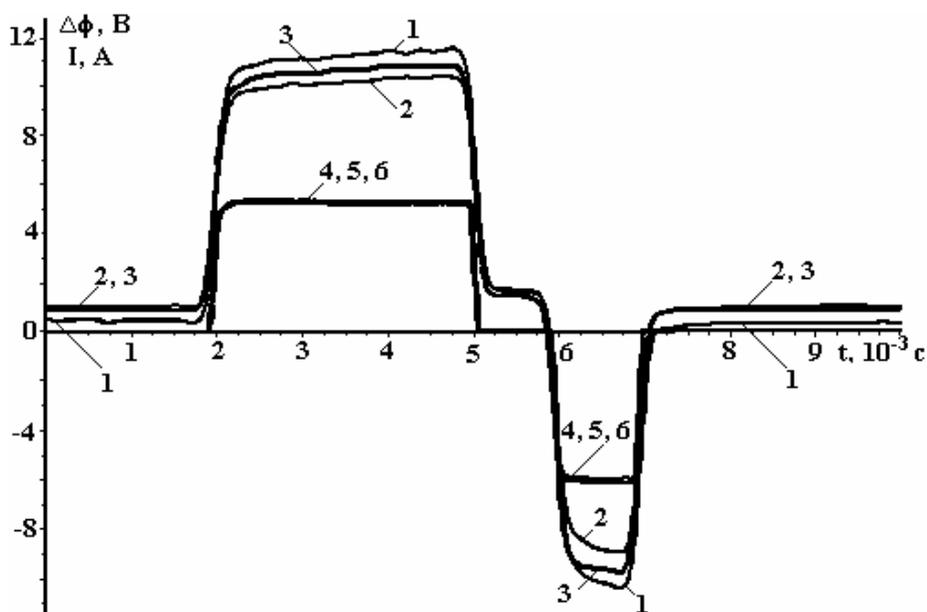


Рис. 8. Зависимости поляризация-время (1, 2, 3) и ток-время (4, 5, 6) при анодной поляризации различных сплавов золота непрерывной последовательностью биполярных импульсов тока следующих параметров:  $i_{\text{ИМП}} = i_{\text{ОТР.ИМП}} = 7 \text{ А/см}^2$ ,  $t_{\text{ИМП}} = 3 \text{ мс}$ ,  $t_3 = 1 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ОТР.ИМП}} = 1 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{напы}} = 10 \text{ мс}$ ,  $t_{\text{ЭЛ}} = 30^\circ\text{С}$ . 1, 4 – «желтое»; 2, 5 – «красное»; 3, 6 – «белое» золото

Поляризационные исследования показывают, что использование ИТОП позволяет гибко управлять процессами на границе анод-электролит, а при оптимальном подборе АВП импульсов и стабилизировать баланс между формированием на поверхности металла пассивирующего слоя и его растворением в электролите в течение обработки.

#### Выводы

1. Полученные результаты подтверждают известный факт: чем больше количество электричества в импульсе, тем вероятнее протекание параллельных процессов на электродной поверхности, нарастающих при поляризации непрерывной последовательностью импульсов.

2. Поляризация одиночными и непрерывной последовательностями импульсов существенно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о различной динамике многообразных процессов на границе раздела анод-электролит.

3. При протекании пассивационных явлений на границе раздела анод-электролит во время поляризации непрерывной последовательностью биполярных импульсов увеличение длительности и амплитуды ИТОП, увеличение температуры электролита приводят к нарастанию процессов на обрабатываемой поверхности, значительно увеличивающих время ее релаксации к стационарному состоянию. Система металл-электролит в этом случае становится низкочастотной, плохо управляемой. Управлять системой в рассматриваемом случае возможно использованием ИТОП определенных АВП, когда на границе раздела металл-электролит формируется необходимая зависимость поляризация-время. Управляемость максимальна, если граница раздела находится в пограничном состоянии, когда скорости нарастания пассивной плёнки и её растворения сравниваются, процессы пассивации поверхности не заходят далеко. Поэтому количество электричества в ИТОП должно быть значительно меньше, чем в ИТПП.

4. Динамика поляризации в условиях ЭХП существенно зависит от состава обрабатываемого сплава. Следовательно, для каждого сплава существуют уникальные АВП импульсов, оптимальные для его обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Corti C.W. Back to Basics: Electroplating and Electropolishing of Jewellery // *Gold Technology*, n. 3, 2002. P. 19–26.
2. Fink G., Moster B. Electropolishing Gold Jeweler // *Aurum*. 1981. N.6. P. 34–41.
3. Gal-Or L. Electropolishing of Gold Alloys // *Proceedings of the Santa Fe Symposium*, 1988. P. 173.
4. Галанин С.И., Успенский С.В. Электрохимическое полирование поверхности сплава ЗлСрМ 585-80 импульсами биполярного тока // *Металлообработка*. 2005. № 2(26). С. 10–13.
5. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Электрохимическое полирование поверхности ювелирных изделий с использованием импульсных токов / *Материалы IV Международного симпозиума ювелиров «Традиции, инновации и перспективы современного ювелирного производства»*, С-Петербург, июль 2005. С. 186–198.
6. Галанин С.И. Способ импульсного электрохимического глянцеваия золота и его сплавов. Патент РФ на изобретение №2184801 от 31.07.2002г., зарегистрирован 10.07.2002 г.
7. Галанин С.И. Способ электрохимического полирования сплавов на основе золота импульсным биполярным током. Патент РФ на изобретение № 2288978, зарегистрирован 10.12.2006 г.
8. Галанин С.И., Субботин Д.Н., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю. Эффективность различных процессов полирования поверхности ювелирных изделий из сплава золота 585 пробы // *Металлообработка*. 2006. № 4. С. 20–25.
9. Галанин С.И., Сорокина М.В., Токмаков А.Ю., Галанина А.С. Полирование и глянцеваия сложнопрофильных изделий из золота импульсами тока // *Ювелирное обозрение*, март 2007. С. 77.
10. Галанин С.И., Сорокина М.В., Галанина А.С. Электрохимическое полирование ювелирных сплавов золота импульсами биполярного тока // *Физика и химия обработки материалов*. 2007. № 5. С. 67–71.
11. Калинин В.А. Электрохимическая обработка хромоникелевых сплавов микросекундными импульсами тока прямоугольной формы: Дисс...канд. техн. наук. Кострома, 2000. 172 с.
12. Галанин С.И. Теория и практика анодной электрохимической обработки короткими импульсами тока. Дисс...докт. техн. наук. Кострома, 2001. 277 с.
13. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. Л.: Машиностроение, 1987. 232 с.
14. Рыбалко А.В., Галанин С.И. О повышении точности измерений электрических характеристик межфазной границы металл-электролит импульсным методом // *Электронная обработка материалов*. 1985. № 3. С. 85–88.
15. Галанин С.И., Сорокина М.В. Электрохимическое полирование и шлифование поверхности сплава ЗлСрМ 585-80 импульсами тока // *Сб. трудов 9 ВНТК «Современная электротехнология в промышленности России»*, Тула, ТГУ, июнь 2006. С. 27–34.

*Поступила 04.03.08*

*После доработки 20.05.08*

#### Summary

The polarization of 585 fineness (14 karat) standard jewelry gold alloys of different colors (red, European yellow and white) has been examined by means of bipolar current pulses of different amplitude-time variables with the aim to optimize the electrochemical polish modes.