УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/TNU-2663-5941/2020.3-2/05>**Смірнова О.Л.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Пилипенко О.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ніконов А.Ю.

Харківська медична академія післядипломної освіти

Мухін З.С.

Харківська медична академія післядипломної освіти

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ СРІБЛА ТА ЙОГО ЮВЕЛІРНОГО СПЛАВУ 925° У КИСЛИХ ТІОСЕЧОВИННО-ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНАХ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СТАЦІОНАРНОГО РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Представлені результати дослідження кінетики електродних реакцій, що перебігають на сріблі та його ювелірному сплаві 925° в кислих тіосечовинно-цитратних розчинах. Такі розчини стабільні в роботі й дають змогу експлуатувати їх упродовж тривалого часу. Анодне розчинення металу відбувається з утворенням комплексної солі типу $\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)$. Встановлено, що в таких розчинах досягається ефект полірування срібної поверхні, який обумовлений утворенням на поверхні аноду оксидно-сольової плівки, що формується за потенціалів $\geq +0,345$ В. Розчинення срібла відбувається через пасивну плівку, яка сприяє перебіганню анодного процесу переважно на активних ділянках – мікроставпках профілю поверхні. Швидкість розчинення срібла обмежена гальмуванням електродної реакції на стадії дифузії хімічних продуктів, що утворюються, в об'єм електроліту.

На процес полірування срібла впливають поверхнево-активна речовина (далі – ПАР) етиленгліколь, робоча густина струму або потенціал (напруга). Підібрано оптимальне співвідношення концентрацій компонентів розчинів для досягнення максимального ефекту полірування. Встановлено, що електрохімічне полірування може бути ефективним у стаціонарному режимі. Обрані умови проведення процесу ($\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$, $t = 18\text{--}25^\circ\text{C}$) та режим електролізу ($j_a = 3\text{--}4$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $U = 2\text{--}2,4$ В). Розраховано анодний вихід за струмом (80–100%) і питомі втрати металу (10–24 $\text{mg}/(\text{dm}^2\cdot\text{хв})$).

Одночасно з анодним процесом на катоді відбувається виділення компактного осаду срібла, що дає змогу підтримувати в розчині постійну концентрацію іонів металу та розв'язати проблему якості продукції й ресурсозбереження. Отримані дані пропонується використовувати для декоративного, функціонального та протикорозійного оброблення срібних поверхонь виробів технічного, ювелірного й медичного (стоматологічного) призначення.

Ключові слова: електрохімічне полірування, срібло, сплав 925°, оксидно-сольова плівка, анодна поляризаційна залежність, дифузійна кінетика, стаціонарний режим електролізу.

Постановка проблеми. Стан поверхні різноманітних виробів зі срібла та його сплавів, відбивна здатність і ступінь блиску мають велике значення для їхніх функціональних і декоративних властивостей, гарного товарного вигляду. Для зменшення шорсткості поверхні й підвищення її відбивної здатності досить перспективним є процес електрохімічного полірування.

Істотним недоліком срібла є його схильність до потемніння в присутності сполук сірки, що призводить до утворення плівки із сульфідів срібла й

погіршення зовнішнього вигляду виробів. Електрохімічне полірування срібла дещо підвищує його стійкість в атмосфері повітря та за безпосереднього контактування з корозійно-небезпечними середовищами.

Як компоненти електролітів для електрохімічного полірування срібла та його сплавів часто застосовують токсичні, екологічно небезпечні речовини, а для досягнення високої якості поверхні зазвичай потрібні високі густини струму, що призводить до підвищених втрат металу.

До істотних недоліків електролітів полірування срібла також можна віднести складність корегування розчинів і їхньої регенерації, використання умов нестаціонарного електролізу (реверс електричного струму, імпульсний електроліз), а це нерідко обмежує їхнє застосування на практиці.

Тому розробка нетоксичних, високоефективних електролітів для електрохімічного полірування срібла та його сплавів є актуальним завданням. Для здійснення процесу до електролітів полірування висуваються певні вимоги: електроліт повинен забезпечувати утворення на анодах (виробах, що поліруються) в'язкої плівки з великим електричним опором, яка має затримуватися в поглибленнях і сприяти інтенсивному розчиненню виступів; бути стабільним за своїми властивостями в часі; не проявляти агресивної дії на метал, який полірується; мати широкий робочий інтервал густин струму; густина струму й напруга не повинні бути надмірно високими.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Електрохімічне полірування сплавів є темою значної кількості наукових робіт [1–12].

Електрохімічне полірування срібла можна здійснювати в ціанідних або безціанідних розчинах. У першому випадку електроліз проходить в умовах періодичної анодної пасивності. Струм і напруга у ванні періодично змінюються в протилежному напрямку. Виникнення оксидного шару супроводжується зниженням густини струму й підвищенням напруги. Перемішування електроліту або переривання електроживлення прискорюють розчинення оксидної плівки. Тому процес полірування срібла проводять із застосуванням переривчастого струму. Склади деяких ціанідних електролітів для електрохімічного полірування срібла подані в [1, с. 98; 2, с. 138; 3, с. 230; 4, с. 28]. У [5] запропоновано спосіб електрохімічного полірування виробів зі срібла та його сплавів за допомогою анодної обробки імпульсним струмом у водних розчинах, що містять ціанідні солі.

У другому випадку з безціанідних електролітів для електрохімічного полірування срібла можна відзначити склади на основі пірофосфорних і аміачних солей срібла, амонію, натрію й аміаку [1, с. 99; 6, с. 1659; 7], на основі калію кислого фталевокислого й поліетиленполіаміну [1, с. 99]. Відомі склади електролітів на основі борної кислоти й аміаку, а також на основі хлоридної кислоти, етилового спирту й гліцерину [4, с. 29]. Згідно з [8, с. 469; 9, с. 1633; 10, с. 1299] електрохімічне полірування срібла та його сплаву CrM 925 проводять у водному розчині тіосуль-

фату натрію імпульсним струмом. Для електрохімічного полірування срібла в імпульсному режимі також запропоновано електроліти на основі роданіду калію або натрію, спиртів та інших компонентів [11, с. 2527; 12].

Основними недоліками зазначених електролітів є висока токсичність розчинів (ціанідні й аміачні електроліти) й необхідність застосування перемінного або імпульсного струму, а це створює додаткові технічні складності процесу. Тому усунення цих недоліків шляхом розроблення нового доступного й ефективного електроліту, який не містить токсичних компонентів і дає змогу застосовувати стаціонарний режим електролізу, сприяє поліпшенню технології електрохімічного полірування, підвищенню якості продукції й більш широкому застосуванню цього процесу.

Постановка завдання. Мета роботи – дослідження анодної поведінки срібла та його сплаву 925° в кислих тіосечовинно-цитратних розчинах, розрахунок кінетичних характеристик процесу, визначення й оптимізація параметрів стаціонарного електролізу для розроблення нового електроліту, що дає змогу поліпшити екологічні умови процесу полірування й спростити технологію оброблення срібної поверхні.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Розчини для дослідження готували з хімічно чистих реактивів на дистильованій воді. До складу електролітів входили органічні речовини: ліганди – тіосечовина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ПАР – двоатомний спирт етиленгліколь $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Визначення величини рН розчинів здійснювали за допомогою приладу рН-673М.

Експеримент проводили в електрохімічній комірці ЯСЭ-2 з робочим об'ємом електроліту 100 мл у діапазоні температур $15\text{--}25^\circ\text{C}$. Як аноди застосовували пластинчасті електроди, виготовлені з чистого срібла (марки Cr 999,9) та його ювелірного сплаву 925° (марки CrM 925) з робочою площею поверхні 1 см^2 . Як допоміжний електрод використовували платину марки Пл 99,9 з площею поверхні 2 см^2 . Вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння марки ЭВЛ-1М1. Усі значення потенціалів перераховували за водневою шкалою. Вольт-амперні характеристики електродних процесів отримували за допомогою імпульсного потенціостата ПИ-50-1.1. Реєстрований електричний струм при цьому відносили до геометричної поверхні досліджуваного зразка.

Стаціонарний електроліз проводили з застосуванням стабілізованого джерела електричного

струму Б5-46 і прямокутної комірки з робочим об'ємом електроліту 250 мл у діапазоні температур 15–25 °С. Срібні аноди мали робочу площу поверхні 5 см². Як катоди використовували срібні пластини з площею поверхні 50 см². Гравіметричні виміри виконували за допомогою аналітичних ваг ВЛП-200 і CERTUS BALANCE CBA. Морфологію поверхні срібла досліджували за допомогою пристрою ПМТ-3. Вилучення дорогоцінного металу з відпрацьованих розчинів здійснювали методом електролітичного осадження срібла на катоді або методом контактного осадження срібла цинковим порошком.

Результати досліджень. Дослідження кінетики анодних реакцій на сріблі в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах (далі – КТЦЕ) проводилося в роботах [13–17]. Установлено, що в таких середовищах активне розчинення срібла обумовлено спільною присутністю в розчині тіосечовини й лимонної кислоти [13, с. 155; 14, с. 96]. Тіосечовина утворює з іонами срібла досить стійкі комплексні сполуки $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$ з $K_f = 2,1 \cdot 10^{-15,06}$ [18, с. 34]. Лимонна кислота сприяє стабільності розчинів і збільшенню швидкості анодного розчинення срібла. Найбільш оптимальними концентраціями компонентів у розчинах КТЦЕ є такі: 0,1–0,3 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і 0,03–0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, pH = 3,5–4,5. У розчинах з більшою концентрацією таких компонентів срібло є хімічно нестабільним і розчиняється [17, с. 143].

На рис. 1 показано анодні поляризаційні залежності, отримані на сріблі марки Ср 999,9 у розчинах КТЦЕ з різними концентраціями основних компонентів. Стаціонарний потенціал срібного електрода реєструється в діапазоні потенціалів від –0,045 В до +0,04 В. Анодна поляризація срібла призводить до зростання густини струму й послідовного формування на кр. 1–4 трьох характерних ділянок: активного розчинення металу, граничного струму (максимуму) й утворення оксидного шару на поверхні срібного електрода.

Збільшення концентрації тіосечовини призводить до зсуву потенціалу робочого електрода в зону електро-негативних значень, збільшення анодної поляризації й зростання густини струму. Збільшення концентрації лимонної кислоти сприяє зменшенню поляризації й перенапруги анодної реакції, а також інтенсифікує процес після досягнення граничного струму.

Виникнення граничного струму на залежностях 1–4 (рис. 1) можна пояснити утворенням на поверхні анода оксидно-сольової плівки. Далі, за потенціалів $> +0,8$ В на електроді стає можливим електрохімічне окиснення цитрат-аніонів з утворенням білих пластівчастих продуктів. Але ця реакція є небажаною для процесу електрохімічного полірування срібла.

Аналіз поляризаційних залежностей і довідкових даних [19, с. 125] дає змогу припустити, що анодне розчинення срібла перебігає через іонізацію металу та взаємодію Ag^+ з молекулами тіосечовини з утворенням комплексного катіона срібла $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$, який в об'ємі електроліту утворює з цитрат-аніоном $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ змішану комплексну сіль за реакціями:

Крім того, за електродних потенціалів понад +0,345 В можливе утворення поверхневого фазового оксиду срібла за реакцією:

Тобто, розчинення срібла відбувається в умовах часткової пасивації його поверхні, що обумовлено формуванням в'язкої оксидно-сольової плівки при взаємодії іонів металу з компонентами розчину КТЦЕ. Це значно ускладнює відведення продуктів анодної реакції в об'єм електроліту та вказує на дифузійний контроль електродної реакції, що повністю узгоджується з висновками, які отримано в роботі [16, с. 141].

Рис. 1. Поляризаційні залежності, отримані на Ag за $t = 20$ °С і $v_s = 1 \cdot 10^{-2}$ В·с⁻¹: 1 – 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 2 – 0,2 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,033 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 3 – 0,2 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 4 – 0,2 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Анодну поведінку срібла марки Ср 999,9 також досліджено в стаціонарних режимах за заданих постійних значень густини струму й потенціалу (рис. 2 і 3). Розчинення срібного електрода в гальваностатичному режимі за $j_a \leq 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ характеризується підтриманням постійного потенціалу (рис. 2). Подальше збільшення густини струму спричинює плавне зростання анодного потенціалу. Це пов'язано зі збільшенням омичного опору в шарі в'язкої плівки, яка формується на поверхні електрода.

В умовах підтримування постійного потенціалу (в зоні активного розчинення та граничної густини струму) струм на електроді в початковий момент досягає максимального значення. Далі встановлюється робоче значення густини струму, яке поступово незначно знижується через зростання електричного опору в шарі окисно-сольової плівки (рис. 3).

Рис. 2. Хронопотенціограма анодного розчинення срібла в розчині $0,2 \text{ M CS}(\text{NH}_2)_2 + 0,033 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, j_a , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 – 1,5; 2 – 2; 3 – 2,5; 4 – 3

Рис. 3. Хроноамперограма анодного розчинення срібла в розчині $0,2 \text{ M CS}(\text{NH}_2)_2 + 0,033 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, E_a , В: 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9

Аналіз стану поверхні робочого зразка до та після полірування показав, що через 300–600 с поверхня срібла досягає мінімуму шорсткості; з'являється дзеркальний блиск. Недоліком такого процесу є товста плівка жовтого кольору, яку необхідно механічно видаляти з поверхні електрода.

Додавання в розчини КТЦЕ етиленгліколю ($0,25 \text{ M C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) практично повністю усуває цей недолік. Оскільки етиленгліколь є ПАР і створює на поверхні срібла в'язкий адсорбційний шар, зчеплення окисно-сольової плівки з рельєфом поверхні срібла послаблюється й продукти процесу полірування легко видаляються шляхом промивання зразка (або виробу) в проточній воді. Введення ПАР сприяє зсуву стаціонарного потенціалу срібла в зону позитивних значень на величину $0,015 \text{ В}$.

Як встановлено в ході експерименту, при стаціонарному електролізі в розчинах з етиленгліколем робочі густини струму встановлюються в тих самих межах, що і в розчинах без етиленгліколю, а саме за $j_a = 1,6\text{--}2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Саме в цьому діапазоні густин струму спостерігається ефект електрохімічного полірування й виникає дзеркальний блиск поверхні. Наявність на поверхні анода пасивної плівки сприяє переважному розчиненню металу на ділянках, де плівка найтонша, тобто на мікровиступах профілю. У результаті відбувається суттєве зниження шорсткості поверхні срібла, що доведено результатами морфологічного дослідження (рис. 4).

На підставі отриманих кінетичних даних, дослідження морфології поверхні срібла, розрахунків технологічних параметрів процесу проведено розроблення й оптимізацію розчину КТЦЕ для електрохімічного полірування срібла, що оформлено у [20].

Електрохімічне полірування ювелірного сплаву срібла 925° має деякі відмінні моменти в порівнянні з аналогічним процесом для чистого срібла, бо такий сплав має легуючі компоненти, які суттєво впливають на його електрохімічну поведінку. Він містить: Ag (92,5%), Cu (6,5%), Zn (1%) [21]. Тому для досягнення результату важливо дослідити поведінку не лише основного компонента – срібла, а також і легуючого компонента – міді.

На рис. 5 показано анодні поляризаційні залежності для срібла й міді, які отримані в розчинах КТЦЕ з різними концентраціями тіосечовини.

У випадку, коли молярне співвідношення лігандів становить 1:1 (кр. 1 і 2, рис. 5), граничні анодні густини струму для срібла й міді значно відрізняються між собою, що суперечить необхідним умовам для електрохімічного полірування сплаву. І навпаки, в розчині зі співвідношенням концентрацій лігандів 2,5:1 (кр. 3 і 4, рис. 5) величини граничних анодних густин струму для срібла й міді приблизно однакові в досить широкому діапазоні потенціалів, що обумовлює отримання полірованої поверхні сплаву.

Результати експерименту в стаціонарному режимі електролізу подано в табл. 1: гальваностатичний режим – «Струм», потенціостатичний режим – «Напруга». Анодний вихід за струмом у поліруванні срібла залежить від робочої густини струму, причому його максимальне значення (до 100%) спостеріга-

Таблиця 1

Параметри електрохімічного полірування срібла та його ювелірного сплаву в розчинах КТЦЕ за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S_a = 5\text{ см}^2$, $\tau = 10\text{ хв}$

Режим	I , мА	U , В	BC_a , %	Питомі втрати металу $\Delta m_{\text{пит}}$, мг/(дм ² ·хв)
<i>Срібло $Cr\ 999,9$, розчин $0,1\text{ М CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ М C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,25\text{ М C}_2\text{H}_6\text{O}_2$</i>				
«Струм»	15	–	93	12
«Струм»	17	–	100	15
«Струм»	19	–	97	13
«Напруга»	–	2,0	–	10
«Напруга»	–	2,1	–	10
<i>Сплав $CrM\ 925$, розчин $0,25\text{ М CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ М C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,25\text{ М C}_2\text{H}_6\text{O}_2$</i>				
«Струм»	17	–	100	24
«Струм»	18	–	79	16
«Напруга»	–	2,3	–	15
«Напруга»	–	2,4	–	15

Рис. 4. Морфологія поверхні срібного електрода до полірування (а) та після електрохімічного полірування (б)

Рис. 5. Анодні поляризаційні залежності, отримані за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\nu_s = 1 \cdot 10^{-2}\text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. $0,1\text{ М CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ М C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 1 – Ag, 2 – Cu; $0,25\text{ М CS(NH}_2)_2 + 0,1\text{ М C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 3 – Ag, 4 – Cu

ється в діапазоні величин, близьких до граничної густини струму. Питомі втрати металу є досить незначними й становлять 10–24 мг/(дм²·хв.).

Одночасно з анодним процесом на катодах відбувається електрохімічне відновлення срібла до металу за такими реакціями:

Катодне виділення срібла перебігає з комплексних сполук, що сприяє отриманню світлих, щільних осадів із високим виходом за струмом [15, с. 72]. Це дає можливість: 1) підтримувати в розчині постійну невисоку концентрацію іонів срібла, які в помірних кількостях позитивно впливають на сам процес полірування; 2) вилучати дорогоцінний метал у вигляді компактного осаду, який далі йде на переробку; 3) знизити концентрацію іонів срібла у промивних і виробничих стічних водах.

Висновки. Досліджено кінетику електродних реакцій, що перебігають на сріблі та його

ювелірному сплаві 925° в розчинах КТЦЕ. Такі електроліти стабільні в роботі й дозволяють експлуатувати їх протягом тривалого часу. Анодне розчинення металу відбувається з дифузійним контролем реакції, з утворенням комплексної солі типу $\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)$. Така сіль й оксид срібла Ag_2O за певних потенціалів ($\geq +0,345$ В) переводять поверхню в частково пасивний стан і сприяють поліруванню срібла.

Встановлено, що електрохімічне полірування срібла в розчинах КТЦЕ більш ефективне за умови додавання ПАР (етилєнглїколю) й успішно реалізується в стаціонарних режимах при заданих величинах струму або напруги. Підібрано оптимальне співвідношення концентрацій компонентів розчинів для досягнення максимального ефекту полірування, обрані робочі умови процесу (рН = 3,5–4,5, $t = 18\text{--}25$ °С) і режим проведення стаціонарного електролізу ($j_a = 3\text{--}4$ мА·см⁻², $U = 2\text{--}2,4$ В). Розраховано анодний вихід за струмом (80–100%) і питомі втрати металу (10–24 мг/(дм²·хв.)). Розв'язано проблему вилучення дорогоцінного металу з розчинів електрохімічного полірування у вигляді компактного катодного осаду.

Список літератури:

1. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Ленинград : «Машиностроение», 1983. 101 с.
2. Тегарт В. Электролитическое и химическое полирование металлов. Москва : Изд. иностранной литературы», 1957. 180 с.
3. Марченков В.И. Ювелирное дело : практическое пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : «Высшая школа», 1992. 256 с.
4. Халилов И.Х. Гальванотехника для ювелиров : практическое пособие. Саратов : Изд. Саратовского ун-та, 2003. 60 с.
5. Патент РФ RU № 2117718, МПК С 25 F 3/22, 1998.
6. Электрохимическое полирование серебра в аммиачно-нитратном электролите / Юзикис Л.А. и др. *Журнал прикладной химии*. 1979. Т. 52. № 7. С. 1659–1661.
7. Патент Республики Казахстан KZ A4 19929, МПК С 25 F 3/16, 2008.
8. Никулин В.Н., Цыпин М.З. Электролитическая полировка серебра в растворах тиосульфата натрия. *Журнал прикладной химии*. 1960. Т. 39. № 2. С. 469–471.
9. Галанин С.И., Чекотин А.В., Никонова М.В. Электрохимическое полирование сплава серебра $\text{SrM} 925$ импульсным током. *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. № 10. С. 1633–1635.
10. Галанин С.И., Гришина Е.П., Иванова О.А. Закономерности пленкообразования при электрохимическом полировании серебра и его сплавов с медью в тиосульфатных растворах. *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77. № 8. С. 1299–1302.
11. Юзикис П.А., Янкаускас Т.Ю., Кайкарис В.А. Процесс электрохимического полирования серебра в роданидных электролитах. *Журнал прикладной химии*. 1976. № 11. С. 2527–2529.
12. Патент України UA № 129835 U, МПК C25F 3/16, C25F 3/18, 2018.
13. Смирнова О.Л., Кутенко Ю.Л., Лазаренко Е.С. Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2013. № 40. С. 155–161.
14. Смирнова О.Л., Беляк М.А. Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2016 (1207). № 35. С. 96–101.

15. Смірнова О.Л., Юсов В.І., Шитов В.С. Електролітичне осадження срібних і золотих покриттів із комплексних електролітів на основі органічних лігандів. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2017 (1270). № 49. С. 72–78.
16. Studying the kinetics of electrode reactions on copper, silver and gold in acid thiourea-citrate electrolytes / O. Smirnova et al. *Materials Today: Proceedings*. 6 (2019). P. 141–149.
17. The use of acid solutions of thiourea in the processes of chemical and electrochemical surface treatment of silver and its alloy 925° / O. Smirnova et al. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: monograph*. Kyiv: KNUTD, 2019. P. 143–150.
18. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. Москва: Наука, 1975. 264 с.
19. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Ленинград: Химия, 1981. 488 с.
20. Патент України UA № 138391 U, МПК C25F 3/16, C25F 3/22, 2019.
21. ДСТУ ГОСТ 6836:2004. Срібло й сплави на його основі. Марки (ГОСТ 6836-2002. IDT).

Smirnova O.L., Pilipenko A.I., Nikonov A.Yu, Mukhin Z.S. FEATURES OF ELECTROCHEMICAL POLISHING OF SILVER AND SILVER JEWELLER ALLOY 925° IN ACID THIOUREA-CITRATE SOLUTIONS WITH APPLICATION STATIONARY MODE OF ELECTROLYSIS

Presented results of the research of the kinetics of electrode reactions that progress on silver and jeweler alloy silver 925° in acid thiourea-citrate solutions. These solutions are stable and offer the opportunity to operate them for a long time. Anodic dissolution of metal produces the formation of the complex salt $Ag(SC(NH_2)_2)_3(C_6H_7O_7)$. It has been established that the electrochemical surface polishing effect is reached in these solutions. This effect is conditioned by the formation of the salt oxide film on the anode surface that is formed with potentials $\geq +0,345$ V. Silver is ionized through the passive film. The silver dissolution (polishing) rate is limited by the inhibition of electrochemical reaction at the diffusion stage of chemical products that are produced, by volume of electrolyte.

The silver polishing process is affected by the surfactant (ethylene glycol), the working current density and the anode potential. The optimal correlation between concentrations of solutions' components has been identified to achieve maximum effect of polishing. It has been studied that electrochemical polishing can be effective in stationary mode. Identified optimum operating parameters of process ($pH = 3,5-4,5$, $t = 18-25^\circ C$) and electrolysis mode ($j_a = 3-4$ mA·cm⁻², $U = 2-2,4$ V). Current anode output (80–100%) and unit metal loss (10–24 mg/(dm²·min)) has been designed.

In parallel with the anodic process the production of the compact precipitate of silver on the cathode is evaluated. This enhances constant concentration of metal ions in the solution and solves the problem of quality of products and resource conservation. Data are suggested to use in decorative, functional and anticorrosive processing silver surfaces of products of technical, jeweler and medical (dental) supplies.

Key words: electrochemical polishing, silver, alloy 925°, salt oxide film, polarization dependence, diffusion kinetics, stationary mode of electrolysis.