

Stanisław ZABORSKI¹
Adam SUDZIK¹
Tomasz STECHNIJ²

POMIARY IMPEDANCJI FARADAYOWSKIEJ PODCZAS POLEROWANIA ELEKTROCHEMICZNEGO MATERIAŁÓW SZLACHETNYCH

Przedstawiono sposoby wykonania powierzchni stosowanych w produkcji wyrobów jubilerskich. Zaprezentowano interesujący sposób pomiarów zmiennoprądowych do oceny warstwy powierzchniowej i stanowisko pomiarowe. Z pomiarów impedancyjnych otrzymano diagramy Nyquista. W pracy zamieszczono widma impedancyjne oraz odpowiednie im elektryczne schematy zastępcze.

1. WSTĘP

Podczas produkcji wyrobów jubilerskich z metali szlachetnych jedną z najważniejszych operacji jest wykończenie powierzchni. Wyroby srebrne często podlegają barwieniu chemicznemu, głównie w odcieniach imitujących naturalną patynę. Ostatnio stosowane jest pokrywanie powierzchni srebra barwnymi polimerami za pomocą elektroforezy. Podstawową metodą wykańczania powierzchni jest polerowanie. Wśród wyrobów jubilerskich biżuteria polerowana stanowi większość na rynku. W technologiach przemysłowych i w warunkach rzemieślniczych koszty polerowania mechanicznego obejmują ponad 50% kosztów obróbki wykończeniowej przedmiotu [4]. Obróbka wykończeniowa wyrobów jubilerskich polega na usunięciu powstałych w wyniku poprzednich obróbek, oddziaływania ciepła i kąpieli trawiących warstw o odmiennym kolorze i nadaniu przedmiotowi wymaganego połysku.

Zadanie to jest realizowane poprzez wstępną obróbkę ścierną następnie wyrób polerowany jest za pomocą szczotek wykonanych z włosia, tarcz płóciennych, filcowych, bawełnianych i podobnych. Do polerowania używane są różnego rodzaju pasty polerskie, począwszy od past o silnych właściwościach ściernych, do coraz delikatniejszych zapewniających uzyskanie połysku [1],[2]. Cały proces polerowania powoduje straty metalu szlachetnego, dochodzące nawet do kilku procent masy wyrobu. Jego odzysk z polerowin jest uciążliwy i dość kosztowny. Kolejną metodą polerowania jest polerowanie

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny

² Wydział Zarządzania i Informatyki PWSZ im. Witelona w Legnicy

elektrochemiczne. Metoda ta pozwala wydatnie skrócić czas obróbki i jej koszty. Nie bez znaczenia jest łatwość odzysku metali szlachetnych rozpuszczonych podczas polerowania w elektrolitach. Mimo swych zalet polerowanie elektrochemiczne materiałów szlachetnych jest stosunkowo mało wykorzystywane w praktyce, zwłaszcza w odniesieniu do stopów srebra. Wynika to między innymi stąd, że dotychczasowa metodyka badawcza i stosowana aparatura pomiarowa nie była w stanie w pełni zidentyfikować zjawisk i procesów zachodzących podczas polerowania elektrochemicznego oraz opracować skutecznej i łatwej w realizacji metody obróbki. W tym celu przedstawiona będzie nowa technika pomiarowa umożliwiająca identyfikację niektórych zjawisk zachodzących na granicy faz metal-elektrolit. Omówiona będzie elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna pod kątem zastosowania w obróbce metali, stanowisko pomiarowe i wstępne pomiary impedancji faradayowskiej na powierzchni wybranych stopów metali szlachetnych.

2. POLEROWANIE ELEKTROCHEMICZNE

Proces polerowania elektrolitycznego opiera się na wykorzystaniu zjawiska elektrolizy i towarzyszących mu procesów elektrodowych. Przepływ prądu przez elektrolit powoduje zakłócenie stanu równowagi elektrochemicznej w elektrolicie i powstanie polaryzacji elektrod. Polaryzacja stężeniowa jest wynikiem wzrostu stężenia kationów w otoczeniu anody i jego spadkiem wokół katody. Powoduje to powstanie na anodzie błony powierzchniowej, składającej się z tlenków metalu o grubości kilku Å i właściwościach pasywnych. Według przyjętych hipotez proces polerowania – czyli usunięcia mikronierówności i wybłyszczania powierzchni związany jest z warstwą pasywną która nie dopuszcza do intensywnie trawiącego działania elektrolitu. Pomiedzy elektrolitem a warstwą pasywną znajduje się obszar znacznego stężenia produktów rozpuszczania metalu, składników elektrolitu i jonów metalu – zwany warstwą lepka. W porównaniu z elektrolitem ma ona znacznie większy opór elektryczny i dużą lepkość. Jej obecność umożliwia wygładzanie powierzchni, powodując większą prędkość roztwarzania wierzchołków mikronierówności. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe elektrolity oznaczone E1 i E2 używane podczas badań do polerowania materiałów szlachetnych [4],[7].

Tabela. 1. Przykładowe składy elektrolitów do polerowania elektrochemicznego metali szlachetnych
Table 1. Sample compositions of electrolytes for electrochemical polishing of precious metals

	Skład	Temperatura	Napięcie	Natężenie
E1	Tiomocznik 100 g Mocznik 10 g Glukoza 40 g Kwas ortofosforowy 100 ml Kwas amidosulfonowy 2 g Woda 1 l	80 - 90 ° C	3 - 10 V	2 - 3 A
E2	Tiomocznik 40 g Kwas ortofosforowy 20 ml Kwas siarkowy 20 ml Gliceryna 10 ml Woda 1 l	30 - 50 ° C	10 V	1 - 2 A

3. BADANIA IMPEDANCYJNE MATERIAŁÓW SZLACHETNYCH

3.1. MATERIAŁY SZLACHETNE

Najczęściej używane w jubilerstwie są dwa metale szlachetne – srebro i złoto. Do wyrobu biżuterii używane są one w postaci stopów o bardzo zróżnicowanym składzie i zawartości podstawowego metalu szlachetnego. Rzadziej używana do wyrobu biżuterii stosowana jest platyna i jej stopy, głównie ze względu na wysoką temperaturę topienia i bardziej złożoną technologię obróbki. Praktyczne zastosowanie mają głównie stopy srebra z miedzią. Metal czysty, ze względu na swoją dużą plastyczność i bardzo małą twardość używany jest w wyjątkowych, uzasadnionych technologicznie przypadkach [3]. Obecnie najczęściej stosowanym stopem srebra jest stop próby 0,925 zawierający 92,5% srebra i 7,5% miedzi. Najczęściej używane są stopy złota o próbach 0,750 – zawierający 75% Au oraz 0,585 – zawierający 58,5% Au. Dodatkowo w skład stopów złota wchodzi takie metale jak srebro, miedź, nikiel, pallad, cynk, krzem, żelazo. Różny dobór składników stopowych pozwala na osiągnięcie bardzo szerokiej gamy kolorów, począwszy od różnych odcieni żółci, poprzez złoto czerwone, zielone aż do białego [2].

3.2. IMPEDANCJA FARADAYOWSKA

Przy zanurzeniu metalu w roztworze elektrolitu na granicy faz metal-elektrolit powstaje skok potencjału, nazywany potencjałem elektrochemicznym. Może on mieć trzy przyczyny.

Po pierwsze elektrony mogą samorzutnie przechodzić z jednej fazy do drugiej, w związku z tym jedna z faz wykazuje nadmiar a druga niedomiar ładunku określonego znaku. Mechanizm ten odgrywa decydującą rolę w powstawaniu różnicy potencjałów na granicy elektroda-roztwór.

Kolejną przyczyną jest wybiórcza adsorpcja jonów jednego rodzaju, powodująca nagromadzenie się ładunków jednego znaku w sąsiedztwie granicy faz. Dla zachowania elektroobojętności układu jako całości we wnętrzu tej samej fazy powstaje rozmyty ładunek przeciwnego znaku. w tym przypadku różnica potencjałów jest umiejscowiona w obrębie jednej fazy.

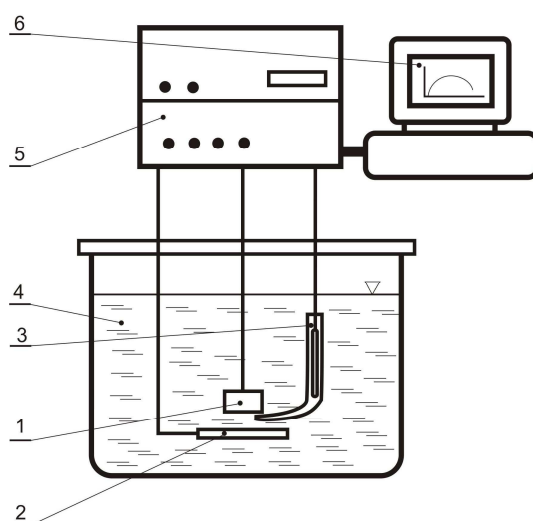
Trzecią przyczyną różnicy potencjałów może być adsorpcja spolaryzowanych cząsteczek rozpuszczalnika lub substancji rozpuszczonej i jest wynikiem uporządkowanego zorientowania dipoli na granicy faz.

Potencjał danego metalu zmienia się w zależności od stężenia jego jonów w roztworze. Normalny potencjał elektrodowy jest to potencjał, który metal przyjmuje w temperaturze 20°C względem jednomolowego roztworu swych jonów. Im niższy potencjał danego metalu, tym łatwiej ulega on roztwarzaniu [6].

Dotychczasowe metody badań zjawisk zachodzących w elektrolitach sprowadzały się głównie do wyznaczania krzywych polaryzacyjnych, najczęściej za pomocą pomiarów

potencjostatycznych lub galwanostatycznych. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oznacza pomiar elektrycznej odpowiedzi badanego materiału na pobudzenie stałym sygnałem elektrycznym i analizie tej odpowiedzi w celu uzyskania informacji o przebiegu procesu i zachodzących zjawiskach. Idea badań metodą spektroskopii impedancyjnej (impedancji faradayowskiej) polega na tym, że badany obiekt może być pobudzany sygnałem elektrycznym o różnej zależności czasowej. W praktyce stosuje się dwie techniki pomiaru. Pierwsza polega na pobudzeniu próbki impulsem prostokątnym i uzyskaniu odpowiedzi obiektu w dziedzinie czasu. Drugi, częściej stosowany sposób to pobudzenie próbki impulsem sinusoidalnym o małej wartości potencjału i uzyskaniu odpowiedzi w dziedzinie częstotliwości [5].

Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska do badania i rejestracji krzywych polaryzacyjnych. Umożliwia ono określenie prądu płynącego między elektrodą badaną a elektrodą pomocniczą, w warunkach istnienia napięcia między chlorosrebrową elektrodą odniesienia a elektrodą badaną. Analizowany prąd jest miarą intensywności zachodzących procesów elektrochemicznych.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego do rejestracji krzywych polaryzacyjnych: 1) materiał badany; 2) elektroda pomocnicza; 3) elektroda odniesienia; 4) elektrolit; 5) miernik impedancji; 6) komputer rejestrujący

Fig. 1. Scheme of measuring the polarization curves registration: 1) the test material; 2) counter electrode; 3) reference electrode; 4) electrolyte; 5) impedance meter; 6) computer recording

4. BADANIA DOŚWIADCZALNE

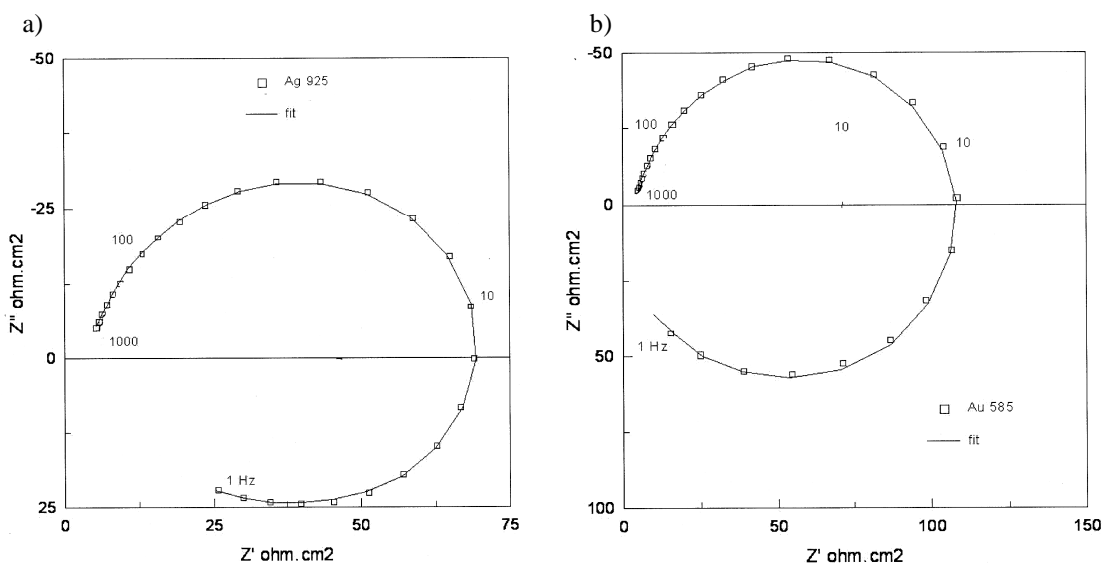
Elektrochemiczne pomiary zmiennoprądowe polegające na rejestrowaniu spektroskopowych widm impedancyjnych wykonano w zautomatyzowanym układzie pomiarowym składającym się z naczynka pomiarowego, potencjostatu SI 1286 i komputera z oprogramowaniem CorrWare2/CorrView2, wyposażonym dodatkowo w częstotliwościowy analizator odpowiedzi SI 1255 i komputer z oprogramowaniem ZPlot2/ZView2. Pomiary wykonano przy potencjale korozyjnym rozpoczynając od częstotliwości 103Hz

i kończono przy częstotliwości 10-2Hz. Amplituda sygnału pobudzającego wynosiła 10mV. Ogólny widok stanowiska pomiarowego przedstawia rysunek 2.

Badania przeprowadzono w elektrolicie E2 będącym wodnym roztworem tiomocznika, kwasu siarkowego i kwasu ortofosforowego, używanego do polerowania elektrochemicznego. Spektroskopowe widma impedancyjne dla stopów Au585 i Ag925 przedstawiono na rysunkach 3a i 3b. Przedstawione widma wykazują oprócz typowego zachowania pojemnościowego zachowanie indukcyjne. Pojawienie się tzw. pętli indukcyjnej na diagramach Nyquista wiąże się z korozją lub roztwarzaniem, elektroosadzaniem metali, wydzielaniem gazu na metalach [5].



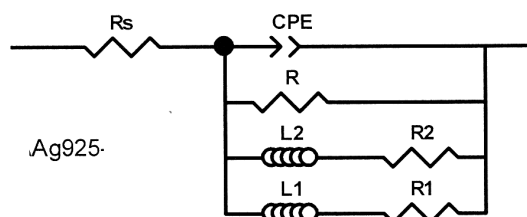
Rys. 2. Stanowisko pomiarowe
Fig. 2. The position measurement



Rys. 3. Diagramy Nyquista dla stopów a) Ag925 i b) Au585
Fig. 3. Nyquist diagrams for the alloy Au) Ag 925 and b) Au 585

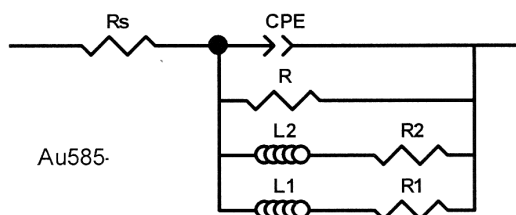
W reakcjach heterogenicznych odpowiedź indukcyjną da się przewidzieć teoretycznie, zakładając że zachodzi relaksacja adsorbentu w katodowych i anodowych reakcjach powierzchniowych. Teoretycznym obrazem procesu jest elektryczny obwód zastępczy. Dla procesu, w którego mechanizmie postuluje się jeden zaadsorbowany produkt przejściowy zawiera on dodatkowo jedną pojemność lub indukcyjność oprócz pojemności elektrycznej warstwy podwójnej i oporu przeniesienia ładunku. Kiedy zaadsorbowane są dwa produkty przejściowe, obwód powinien zawierać dodatkowo pojemność lub indukcyjność [5]. Rysunek 4 przedstawia przykład dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego dla badanych stopów (4a i 4b).

a)



Element	Freedom	Value	Error %
Rs	Free(+)	3,914	0,82075
CPE-T	Free(+)	0,0001897	1,2837
CPE-P	Free(+)	0,85453	0,23728
R	Free(+)	76,75	0,52658
L2	Free(+)	7,234	1,948
R2	Free(+)	144,9	2,9101
L1	Free(+)	6,998	1,0698
R1	Free(±)	6,404	6,4749

b)



Element	Freedom	Value	Error %
Rs	Free(+)	3,735	5,336
CPE-T	Free(+)	0,00014768	6,1438
CPE-P	Free(+)	0,8675	1,1298
R	Free(+)	131,7	4,9243
L2	Free(+)	9,625	45,304
R2	Free(+)	1212	26,765
L1	Free(+)	5,171	3,2388
R1	Free(±)	27,63	21,349

Rys. 4. Przykłady dopasowania elektrycznego obwodu zastępczego dla stopów a) Ag925 i b) Au585
Fig. 4. Examples of electrical circuit fitting replacement for the alloy Au) Ag 925 and b) Au585

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania impedancji faradayowskiej pozwoliły wykreślić widma impedancji dla stopów Au585 i Ag925. Z otrzymanych widm wynika, że oprócz typowego zachowania pojemnościowego na powierzchni tych stopów pojawia się również indukcyjność w postaci tzw. pętli indukcyjnej, co ujawniają diagramy Nyquista. Świadczy to, że na powierzchni zostały zaadsorbowane produkty przejściowe i wydziela się gaz. Do badanych materiałów wykonano również elektryczny model zastępczy dopasowujący zachowanie tych powierzchni w elektrolicie. Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć wniosek, że po zanurzeniu stopów złota i srebra w elektrolicie E1 zachodzi adsorpcja dwóch produktów pośrednich, co przejawia się indukcyjną pętlą w niskoczęstotliwościowym zakresie widma impedancyjnego.

LITERATURA

- [1] UNTRACHT O., 1996, *Jewelry Concepts and Technology*, Hardcover, Trafalgar Square Books.
- [2] BREPOHL E., 2001, *Theory and Practice of Goldsmithing*, Hardcover, Trafalgar Square Books.
- [3] MAŁYSZEW W.M., RUMJANCEW D.W., 1987, *Srebro*, Metalurgija, Moskwa.
- [4] SAFARZYŃSKI S., 1997-98, *Elektropolowanie srebra*, Polski Jubiler nr 1.
- [5] LASIA A., 1999, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Modern Aspects of Electrochemistry, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 32, 143-248.
- [6] ZABORSKI S., 2001, *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w obróbce elektrochemiczno-ściernej*, Artykuł SNOE Warszawa, 125-139.
- [7] ZABORSKI S., SUDZIK A., 2007, *Polerowanie elektrochemiczne metali szlachetnych*, Artykuł SNOE, Warszawa.

MEASUREMENTS OF FARADAY IMPEDANCE DURING ELECTROCHEMICAL POLISHING PRECIOUS MATERIALS

Presents ways to do surface used in the manufacture of jewelry. Presented an interesting way to evaluate the measurement of AC surface layer and position measurement. From the measurements of impedance Nyquist diagrams obtained. The work includes impedance spectra and the corresponding electrical schematics substitute them.