

Электрохимическое фактурирование поверхности серебра

С. И. Галанин, И. С. Висковатый

Костромской государственной технологической университет,
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, e-mail: sgalanin@mail.ru

Исследованы процесс анодного электрохимического фактурирования поверхности сплавов серебра пробы 925 в различных электролитах с использованием постоянного и импульсного тока, влияние состава и микроструктуры сплава. Предложена технология мелко- и крупнофактурного декоративного фактурирования поверхности сплава серебро–медь.

Ключевые слова: электрохимическая декоративная обработка, мелкое и крупное фактурирование поверхности серебра.

УДК 669.226.9

ВВЕДЕНИЕ

В современных ювелирных изделиях широко распространено различное фактурирование металлических поверхностей с целью декорирования. Фактура может быть различной – мелкоячейной, мелкоштриховой, матовой и т.д. Ее можно получить литьем, соответствующим образом подготовив восковую модель; штамповкой, применяя фактурированную поверхность штампа; химической и электрохимической обработкой в электролитах различных составов; матированием механическим способом (штихелем, молотой пемзой, крацеванием и др.); прокаткой через вальцы с фактурным материалом; лазерной или электроэрозионной обработкой [1–5].

У всех способов нанесения фактуры, кроме химического и электрохимического травления, есть ряд недостатков – декоративный вид фактуры имеет регулярный характер либо ее нанесение весьма трудоемко. Химическому и электрохимическому фактурированию с использованием постоянного тока посвящен ряд исследований, однако полученные фактуры или относительно мелки, или недостаточно декоративны [3–5]. В работе представлены исследования по анодному электрохимическому формированию высокодекоративных фактур на поверхности сплава серебро–медь пробы 925 с использованием постоянного, униполярного и биполярного импульсного тока.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое фактурирование (ЭХФ) проводилось на поверхности плоских образцов из сплава серебра 925-й пробы размером $10 \times 10 \times 1,2$ мм, которые завешивались в ванне. Пластинчатые катоды изготавливались из стали 12Х18Н9Т. Использовались сплавы двух составов: сплав № 1 – Ag – 92,5%, Cu – 7,5%; сплав № 2 – Ag – 92,5%, Cu – 6,5%, Si – 0,5%, Zn – 0,5%.

Для приготовления электролитов применялись химические реактивы марки «ч.» и «х. ч.»,

концентрированные кислоты, дистиллированная вода. Обработка (фактурирование) проводилось в следующих электролитах [6–9]: тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 790–830 г/л; 15% водный раствор серной кислоты H_2SO_4 ; 10% водный раствор соляной кислоты HCl ; тиокарбамид $\text{H}_2\text{NC(S)NH}_2$ – 100 г/л, серная кислота H_2SO_4 – 30 мл/л, вода H_2O – 1 л; 10% водный раствор азотной кислоты HNO_3 .

Обработка на постоянном токе проводилась при различных режимах: температуре $t = 20, 30, 40, 50, 60, 75^\circ\text{C}$; силе тока $I = 1–6 \text{ А/см}^2$ и продолжительности обработки $\tau = 0,5–3$ мин.

Импульсы тока подавались от специального генератора импульсов прямоугольной формы с независимой регулировкой всех амплитудно-временных параметров (рис. 1) (режим униполярный, когда ток в обратном импульсе равен нулю: $I_{\text{отр.имп}} = 0$) [10]: $t_{\text{имп}} = 100–500$ мкс; $t_{\text{отр.имп}} = 100–500$ мкс; $t_3 = 100–500$ мкс; $t_{\text{паузы}} = 100–500$ мкс; амплитудная плотность тока в импульсе положительной полярности $i_{\text{имп}} = 0,3–0,8 \text{ А/см}^2$, амплитудная плотность тока в импульсе обратной полярности $i_{\text{отр.имп}} = 0–0,6 \text{ А/см}^2$. Продолжительность обработки $\tau = 2–4$ мин.

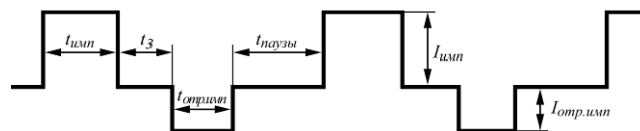


Рис. 1. Вид биполярного импульсного выходного тока: $t_{\text{имп}}$ – длительность импульса тока положительной полярности (ИТПП); $t_{\text{отр.имп}}$ – длительность импульса тока обратной полярности (ИТОП); t_3 – задержка между окончанием ИТПП и началом ИТОП; $t_{\text{паузы}}$ – пауза между окончанием ИТОП и началом последующего ИТПП; $I_{\text{имп}}$ – амплитуда ИТПП; $I_{\text{отр.имп}}$ – амплитуда ИТОП; $i_{\text{имп}}$ – амплитудная плотность тока в импульсе положительной полярности; $i_{\text{отр.имп}}$ – амплитудная плотность тока в импульсе обратной полярности.

На первом этапе подбирались составы электролитов для ЭХФ и отрабатывались режимы обработки с использованием постоянного тока. На втором этапе проводились исследования фак-

турирования с использованием импульсных токов. На третьем этапе исследовалось влияние микроструктуры сплава на ЭХФ поверхности.

Обработанная поверхность фотографировалась на микроскопе ММУ-3.

Для получения отличающейся микроструктуры образцы подвергались различной предварительной термической обработке: отжигались в муфельной печи при температуре 620, 680, 720°C. Различалось и охлаждение образцов: длительное (вместе с печью), быстрое (20 мин на воздухе с последующим охлаждением в воде). Микроструктурное травление проводилось в травителе следующего состава: вода дистиллированная H₂O – 100 мл, оксид хрома CrO₃ – 0,2 г, несколько капель концентрированной серной кислоты H₂SO₄, продолжительность обработки – 60 с [11]. После травления образцы фотографировались на металлографическом микроскопе «МЕТАМ 32–ЛВ» с увеличением 1000. Полученные фотографии обрабатывались в программе SIAMS Photolab.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На сплаве № 2 на постоянном токе при всех исследованных условиях не удалось сформировать фактуру из-за равномерного травления всей поверхности.

На сплаве № 1 результаты обработки на постоянном токе при различных режимах следующие.

Электролит № 1. При исследованных режимах поверхность практически не травится, становится шероховатой, появляются черные пятна по границам зерен, фактура не формируется.

Электролит № 2. Результат идентичен: на всех режимах наблюдается структурное травление, поверхность матовая, фактура не формируется.

Электролит № 3. Образуется неустойчивая, легко отслаивающаяся пленка красно-оранжевого цвета неравномерной окраски. Сила тока из-за высокого сопротивления пленки не поднимается выше 0,1 А. Формирование фактуры поверхности в данном электролите проблематично.

Электролит № 4. Образуется черная липкая пленка при всех режимах. При увеличении продолжительности более 1,5 мин пленка разрушается. Поверхность матовая, фактура мелкая, плохо различима невооруженным глазом. Возможность формирования декоративно-выраженной фактуры поверхности в данном электролите отрицательная.

Электролит № 5. Процесс сопровождается обильным газовыделением, поэтому рекомендуется покачивание образца. Фотографии поверхности образцов после травления представлены на

рис. 2. В табл. 1 представлены результаты обработки при шести режимах.

На постоянном токе электрохимическое формирование фактур, видных невооруженным глазом и пригодных для декорирования, возможно на поверхности сплава серебра 925-й пробы с медью (сплав № 1) в 10% водном растворе азотной кислоты HNO₃ (электролите № 5). Среднефактурная поверхность формируется при температуре электролита $t = 70^\circ\text{C}$, анодной плотности тока $i = 2,5 \text{ А/см}^2$, продолжительности обработки $\tau = 0,5 \text{ мин}$, крупнофактурная – при $t = 75^\circ\text{C}$, $i = 2,5 \text{ А/см}^2$, $\tau = 1 \text{ мин}$.

Как показал эксперимент, ЭХФ в исследованных условиях на постоянном токе возможно только в кислотном электролите при достаточно высоких температурах, что приводит к значительному экологическому давлению на окружающую среду и вредно для обслуживающего персонала. Известно, что использование импульсных токов значительно расширяет технологические возможности электрохимической обработки [9]. В табл. 2 приведены положительные результаты ЭХФ поверхности сплава № 1 при различных амплитудно-временных параметрах импульсов тока в экологически безвредном электролите № 1 при $t = 20^\circ\text{C}$.

Из таблицы видно, что использование импульсного тока по сравнению с постоянным, во-первых, обеспечивает получение более высокодекоративных фактур, во-вторых – позволяет формировать их в экологически безвредных электролитах при комнатной температуре.

При дальнейшем исследовании влияния микроструктуры сплава на ЭХФ использовались только образцы из сплава № 1, так как ранее был сделан вывод о возможности эффективного фактурирования только этого сплава в изученных условиях. Полученные микроструктуры представлены на рис. 9. Результаты обработки фотографий шлифов в программе SIAMS Photolab по определению размера зерен – в табл. 3.

Наилучшие результаты по ЭХФ получены на образце, отожженном при 620°C. Таким образом, можно сделать вывод, что для получения фактуры с высокими декоративными свойствами необходима мелкозернистая структура сплава. Когда же размеры зерен соизмеримы с характерными неровностями фактуры, то предпочтительное травление и фазообразование на межзеренных границах и определенных кристаллографических плоскостях отрицательно влияют на фактурообразование.

ЭХФ поверхности металлов и сплавов эффективно осуществляется в области транспассивного растворения, когда процессы пассивации поверхности и разрушения пассивной пленки кон-

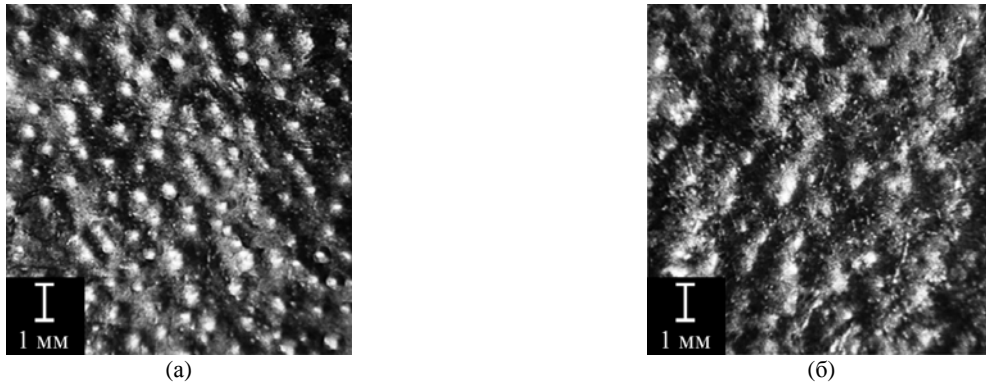


Рис. 2. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 5 при различных режимах обработки: (а) – $t = 70^\circ\text{C}$, $I = 5 \text{ A}$, $\tau = 0,5 \text{ мин}$; (б) – $t = 75^\circ\text{C}$, $I = 5 \text{ A}$, $\tau = 1 \text{ мин}$.

Таблица 1. Результат обработки поверхности сплава № 1 в электролите № 5 на постоянном токе

№ обр.	Параметры обработки			Результат (визуальный)
	t , °C	I , A	τ , мин	
1	18–20	1	1,5	Структурное травление по границам зерен
2	40	1	3	Фактура видна невооруженным глазом, декоративно слабо выражена, видны границы зерен
3	50	4	1	Результат идентичен п. 2
4	70	5	0,5	Фактура видна невооруженным глазом
5	75	5	1	Увеличение размера фактуры поверхности по сравнению с п. 4
6	75	6	0,5	Образуется пленка молочного цвета, тормозящая процесс. Фактурирования не происходит

Таблица 2. Режимы ЭХФ поверхности сплава № 1 с использованием импульсов тока

Режим	$t_{\text{имп}}$, мкс	t_3 , мкс	$t_{\text{отр.имп}}$, мкс	$t_{\text{пульс}}$, мкс	$\tau_{\text{обр}}$, мин	$i_{\text{имп}}$, А/см ²	$i_{\text{отр.имп}}$, А/см ²	R_2 , мкм	Визуальная оценка фактуры
1	100–200				2	0,6	–	0,008	Блестящая, мелкая, в виде ряда небольших борозд, неравномерно распределенных по поверхности и удаленных друг от друга (рис. 3)
2	100–200				2,5	0,3	–	0,009	Блестящая, мелкая, более плотная по сравнению с полученной на режиме 1 (рис. 7)
3	300–500				2	0,6	0,6	0,011	Блестящая, явно выраженная, с маленькими хаотично расположенными выступами округлой формы разных размеров (наподобие накатки) и с маленькими бороздами (рис. 8)
4	100–200				3	0,8	–	0,015	Блестящая, аналогична полученной на режиме 2, но с увеличенным размером неровностей (рис. 5)
5	100–200				4	4	5	0,016	Блестящая, видная невооруженным глазом, неоднородная, напоминает поверхность, текстурированную мелкодисперсной наждачной бумагой (рис. 6)
6	100–300				2	4	5	0,095	Полублестящая, явно выраженная, с небольшими хаотично расположенными выступами округлой формы разных размеров (подобно накатке), более плотная по сравнению с полученной на режиме 5 с добавлением борозд (рис. 4)

курируют между собой с превалированием второго процесса и началом активации поверхности металла. В этом случае в достаточно узком диапазоне потенциалов и плотностей токов возможны создание условий неравномерности скоростей растворения различных участков анодной поверхности и формирование нерегулярной структуры и микрошероховатости поверхности с явно

выраженным визуальным декоративным эффектом.

На постоянном токе поддержать необходимые условия на границе «обрабатываемая поверхность – электролит» достаточно трудно, так как состояние поверхности быстро изменяется из-за подкисления электролита обильно выделяющимся кислородом. Изменяется состояние пассиви-



Рис. 3. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 1.



Рис. 4. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 6.

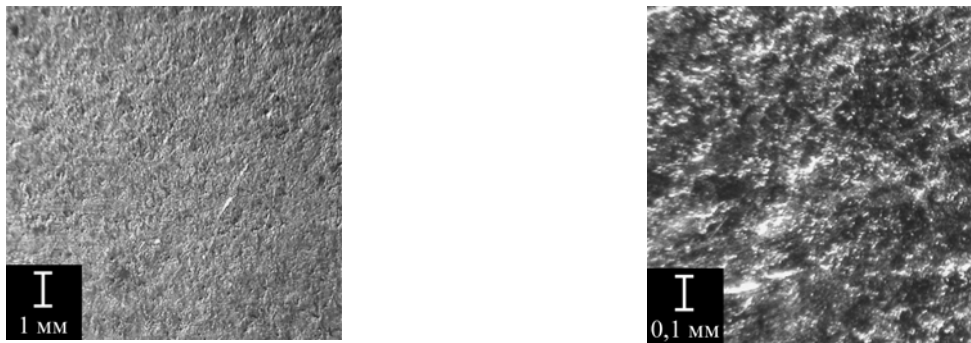


Рис. 5. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 4.



Рис. 6. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 5.

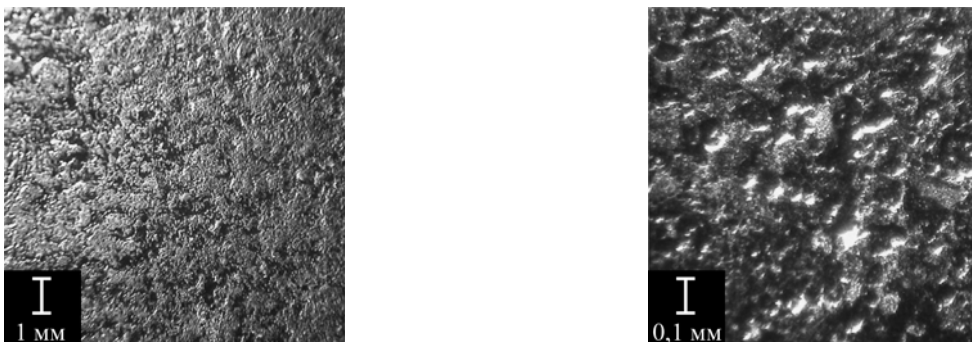


Рис. 7. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 2.

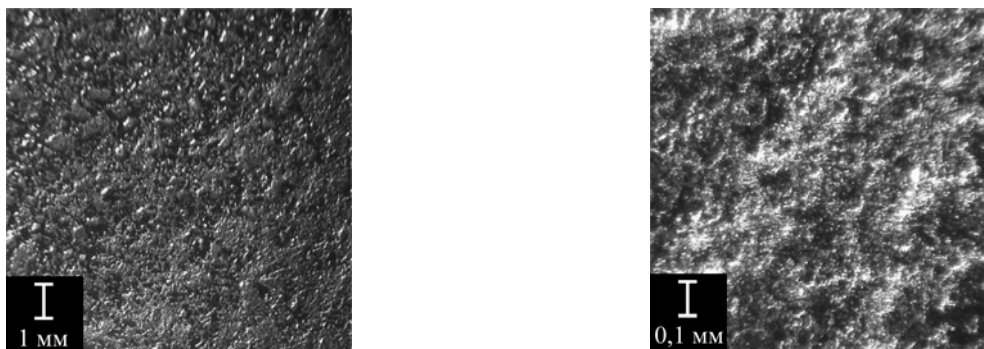


Рис. 8. Поверхность сплава № 1 после обработки в электролите № 1 на режиме № 3.

Таблица 3. Размеры зерен исследованных микроструктур (в мм)

№ образца	Минимальный	Максимальный	Средний
1	0,0002	0,020	0,0010
2	0,0003	0,018	0,0011
3	0,0020	0,079	0,0025
4	0,0010	0,098	0,0053
5	0,0010	0,149	0,0059
6	0,0030	0,143	0,0132

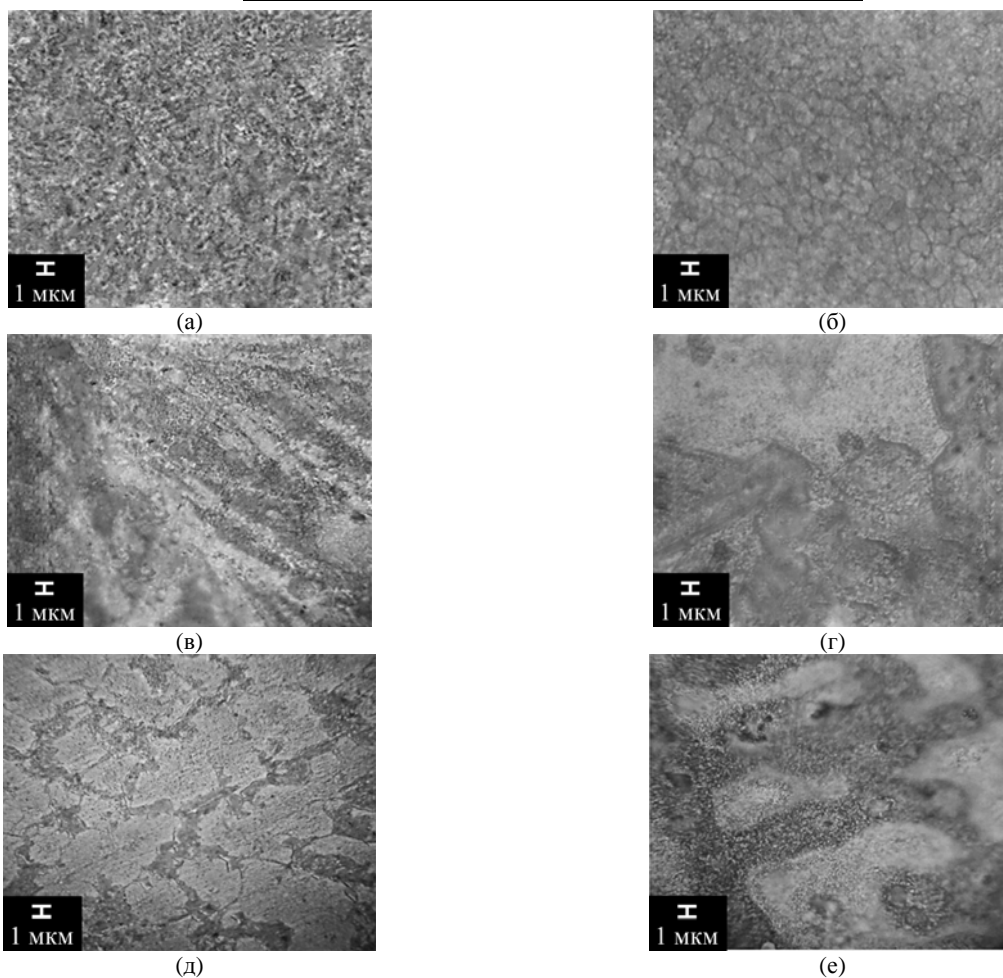


Рис. 9. Микроструктура сплава серебра 925-й пробы, полученная химическим травлением на образцах с различной предварительной термической обработкой: (а) – отжиг при 620°C с быстрым охлаждением; (б) – отжиг при 620°C с длительным охлаждением; (в) – отжиг при 680°C с быстрым охлаждением; (г) – отжиг при 680°C с длительным охлаждением; (д) – отжиг при 720°C с быстрым охлаждением; (е) – отжиг при 720°C с длительным охлаждением.

рующей пленки, она срывается обильно выделяющимся газом, в результате поверхность травится вся. На импульсном токе удерживать поверхность в необходимом диапазоне проще: в паузах между импульсами пузырьки удаляются, а при

обратном импульсе происходит релаксация границы раздела «анод – электролит».

При ЭХФ формирование ярко выраженных декоративных структур возможно на сложно-профилированных поверхностях без приложения

к ним каких-либо механических усилий и без использования инструмента. Это позволяет обрабатывать с высокой скоростью поверхности тонкостенных и тонколистовых ювелирных изделий любых площадей и сложной формы.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Для электрохимического экологически безвредного формирования высокодекоративных фактур на поверхности сплава серебро–медь необходимо использовать обработку в водном растворе тиосульфата натрия при 20°C с использованием униполярных и биполярных импульсов тока прямоугольной формы. При этом обрабатываемый сплав должен обладать мелкозернистой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мак Грас Д. *Декоративная отделка ювелирных изделий*. М.: Арт–родник, 2007. 129 с.
2. Галанин С.И. *Лазерные технологии в ювелирном производстве*. Кострома: Изд-во КГТУ, 2013. 108 с.
3. Галанин С.И., Галамий Ю.В. Исследование процесса электрохимического фактурирования поверхности сплавов серебра 925 пробы. *ЭНИ Дизайн. Теория и практика*. 2010, **5**, 1–15.
4. Галанин С.И., Худобина А.Ю. Химическое и электрохимическое травление (текстурирование) поверхности меди. *ЭНИ Дизайн. Теория и практика*. 2010, **5**, 51–85.
5. Галанин С.И., Шорохов С.А., Дубова Ю.П. Электрохимическое полирование и фактурирование поверхности медных сплавов. *ЭНИ Дизайн. Теория и практика*. 2012, **11**, 59–71.
6. Грилихес С.Я. *Обезжиривание, травление и полирование металлов*. Л.: Машиностроение, 1983. 254 с.
7. *Справочник по электрохимии*. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 315 с.
8. Гарбер М.И. *Декоративное шлифование и полирование*. М.: Машгиз, 1964. 326 с.
9. Галанин С.И. *Дизайн ювелирно-художественных изделий с использованием электрохимической отделки поверхности металлов импульсными токами*. Кострома: КГТУ, 2008. 187 с.
10. Galanin S.I., Kalinnikov I.V. Polarization of Jewelry Gold Alloys by Bipolar Current Pulses in a Polishing Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(5), 359–366.
11. Беккерт М., Клемм Х. *Справочник по металлографическому травлению*. М.: Металлургия, 1979. 336 с.

Поступила 28.05.14
После доработки 23.07.14

Summary

The paper presents the results of the investigation of the process of anode electrochemical invoicing of silver alloys 925 of the test surface in various electrolytes using both direct and pulse current. The influence of structure and microstructure of an alloy has been studied. The technology of small and big decorative invoicing of the silver-copper alloy surface is offered.

Keywords: electrochemical decorative processing, small and big invoicing of silver surface.