

# Особенности электрохимического декоративного фактурирования поверхности сплава серебра 925 пробы

\* С. И. Галанин, И. С. Висковатый, Ю. П. Гладий

Костромской государственной технологической университет,  
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, \*e-mail: [sgalamin@mail.ru](mailto:sgalamin@mail.ru); [fenikus19@rambler.ru](mailto:fenikus19@rambler.ru)

Исследованы особенности анодного электрохимического фактурирования поверхности сплава серебра 925 пробы в тиосульфатном электролите с использованием униполярного и биполярного импульсных токов. Изучены состав и структура формируемой анодной пленки. Показана родственность процессов, проходящих на анодной поверхности при электрохимическом фактурировании и электрохимическом полировании.

*Ключевые слова:* электрохимическая импульсная обработка, пассивность, транспассивное растворение, анодное электрохимическое фактурирование.

УДК 669.226.9

## ВВЕДЕНИЕ

В современных ювелирных изделиях широко используется различное фактурирование металлических поверхностей с целью декорирования. Существует большое количество техник получения фактурной поверхности [1]. Одной из разновидностей является декоративное электрохимическое фактурирование (ЭХФ) поверхности различных металлов и сплавов, составляющее очень серьезную конкуренцию другим методам формирования фактур за счет высокой производительности, простоты и возможности обработки тонкостенных сложнопрофилированных поверхностей большой площади [2]. Нами экспериментально доказана возможность формирования крупных высокодекоративных фактур с развитым рельефом на поверхности серебра 925 пробы при замене постоянного тока на импульсный [3, 4]. Импульсный ток позволяет стабильно поддерживать обрабатываемую поверхность на границе «пассивность – активность», что способствует осуществлению ЭХФ. Исследованию особенностей этого процесса посвящена настоящая статья.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

ЭХФ проводилось на поверхности плоских образцов из сплава серебра 925 пробы (Ag 92,5%, Cu 6,5%, Zn 1%) в растворе тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 800–820 г/л. Для приготовления электролита использовались химические реактивы марки «ч» и «хч» и дистиллированная вода.

Импульсы тока подавались от генератора импульсов прямоугольной формы с независимой регулировкой всех амплитудно-временных параметров (АВП) в следующих пределах: длительность импульсов тока прямой полярности

$t_{\text{имп}} = 100\text{--}500$  мкс; отрицательной полярности  $t_{\text{отр.имп}} = 100\text{--}900$  мкс; амплитудная плотность тока в импульсе положительной полярности  $i_{\text{имп}} = 0\text{--}5$  А/см<sup>2</sup> и обратной полярности  $i_{\text{отр.имп}} = 0\text{--}5$  А/см<sup>2</sup> (режим униполярный при  $i_{\text{отр.имп}} = 0$ ). Продолжительность обработки  $\tau = 1\text{--}5$  мин. Поверхность фотографировалась на микроскопе ММУ-3; ее микрогеометрические параметры фиксировались на микроскопах МИС-11 и МИИ-4. Для регистрации электрических параметров обработки использовался осциллограф универсальный с памятью GRS-6052A [5].

Блеск и матовость фактур определялись визуально. К крупным отнесены фактуры с  $R_{\text{зср}} \geq 9$  мкм, к средним –  $7 \leq R_{\text{зср}} < 9$  мкм, к мелким –  $R_{\text{зср}} < 7$  мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭХФ проводится при режимах и в электролитах, обеспечивающих на обрабатываемой поверхности протекание конкурирующих процессов анодного растворения и образования пассивной пленки, то есть поддержание условий «активность – пассивность», которые соблюдаются либо в начале пассивации, либо в начале области транспассивного растворения. Это подтверждают следующие экспериментальные факты:

- обязательное образование пассивной пленки на обрабатываемой поверхности;
- влияние гидродинамики (перемешивания электролита или покачивания обрабатываемых образцов) на процесс фактурирования.

Формирование таких условий лучше всего обеспечивается при использовании импульсных токов и электролитов, предназначенных для электрохимического полирования [6].

При исследованиях отмечены следующие экспериментальные зависимости и особенности.

1. На первых двух минутах обработки интенсивность образования пассивирующей пленки темно-серого или черного цвета незначительна, затем она нарастает. На 4–5 минутах обработки пленка начинает разрушаться и отслаиваться от поверхности. Чем интенсивнее образование пленки, тем выше пассивация поверхности и тем, естественно, меньше плотность тока в импульсе. При этом на первых двух минутах обработки формируются мелкие или средние по размеру матовые фактуры; на 3–4 минутах средние, часто покрытые устойчивой, плохо удаляемой с поверхности пленкой (под которой находится среднефактурированная поверхность, образовавшаяся на первых двух минутах); после пяти минут – крупные и блестящие. Таким образом, для образования фактур необходимы определенные свойства пленки. Пленка не должна: плотно сцепляться с поверхностью, полностью ее покрывать и сильно препятствовать протеканию параллельного процесса анодного растворения.

2. В общем случае слабое перемешивание электролита приводит к оттягиванию во времени начала пассивации анодной поверхности, замедлению процесса пленкообразования, но полностью изменить тенденцию образования пленки на всей поверхности при увеличении длительности обработки не может. Влияние перемешивания на разрушение пленки при увеличении продолжительности обработки незначительное. Скорее всего, разрушение связано с изменением структуры пленки из-за доокисления составляющих ее соединений.

3. Увеличение количества электричества в обратном импульсе тока тормозит процесс пленкообразования на аноде, что приводит к неизбежному возрастанию тока в анодном (прямом) импульсе. Действие обратного импульса во многом аналогично влиянию перемешивания электролита на процесс пленкообразования, поэтому при использовании биполярных импульсов перемешивание можно не использовать.

4. Фактурированная поверхность приобретает блеск при увеличении продолжительности обработки и переходе ее в область транспассивного растворения при разрушении пленки и соответствующем увеличении величины шероховатости. Мелко- и среднефактурные поверхности, сформированные при непродолжительном электролизе, матовые. При прочих равных условиях при использовании биполярных импульсов фактуры начинают блестеть при меньшей величине шероховатости.

5. Крупные фактуры формируются преимущественно при использовании униполярных импульсов тока, образовании достаточно устой-

чивой пленки на обрабатываемой поверхности и при слабом перемешивании электролита (рис. 1). Применение обратных импульсов тока снижает интенсивность образования пленки и приводит к уменьшению размера формируемых фактур (рис. 2).

6. Увеличение шероховатости поверхности в процессе фактурообразования при увеличении продолжительности обработки неизбежно приводит к возрастанию эффективной площади анодной поверхности и росту силы тока, необходимого для продолжения процесса ЭХФ.

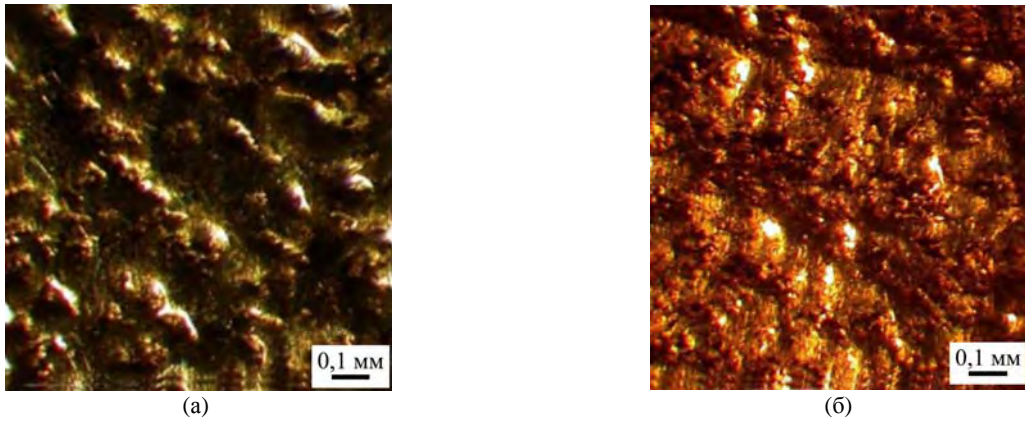
7. Форма импульса тока отражает процессы на анодной поверхности. При использовании относительно длительных униполярных импульсов (500 мкс) небольшой пик в их начале с дальнейшим спадом свидетельствует о пленкообразовании (рис. 3а). Возрастание амплитуды импульса к его окончанию отражает превалирование процесса анодного растворения над пленкообразованием (рис. 3б).

8. При использовании коротких униполярных импульсов тока (100 мкс) и интенсивном образовании пленки в начале импульса формируется небольшой пик (рис. 4а). При замедлении пленкообразования крыша импульса приобретает колоколообразную форму с более пологим передним фронтом (рис. 4б). При этом образующаяся пленка не препятствует анодному растворению либо за счет своей несплошности, либо полупроводимости.

9. При использовании биполярных импульсов тока протекающие на поверхности процессы ярче отражаются на форме импульсов. Выраженный пик в начале импульса свидетельствует об активном пленкообразовании (рис. 5а). Чем он меньше, тем слабее образующаяся пленка экранирует анодную поверхность к окончанию импульса (рис. 5б,в). При его отсутствии влияние пленки совсем незначительно (рис. 5г).

Влияние конкурирующих процессов пленкообразования и анодного растворения на форму импульсов тока рассматривалось ранее в работах по исследованию электрохимического полирования (ЭХП) поверхности серебра и золота [5, 6]. Несомненным является близость процессов на поверхности анодно обрабатываемых металлов в течение ЭХП и ЭХФ. По форме импульсов и при ЭХП, и при ЭХФ можно определять протекание тех или иных явлений или процессов на анодной поверхности и прогнозировать результат обработки.

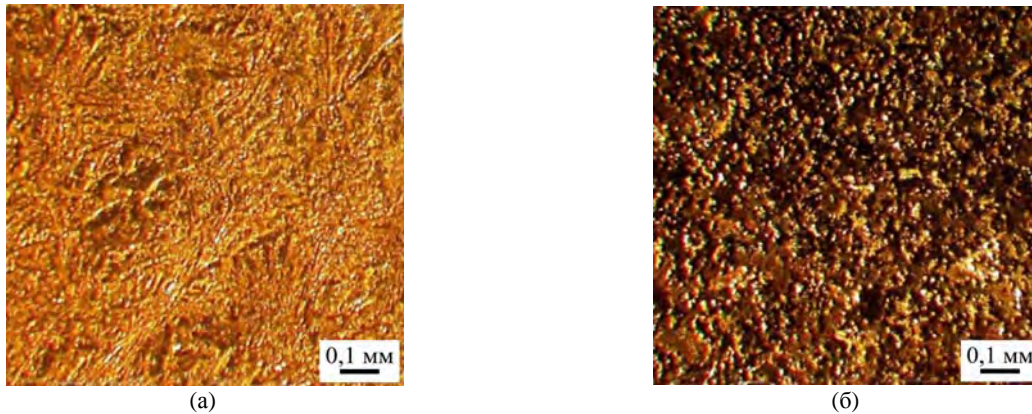
Изучен состав пленки, формируемой на аноде в процессе ЭХФ. Исследованы образцы с легко удаляемой пленкой, образцы с удаленной пленкой, а также отдельно сама пленка. Данные



(a)

(б)

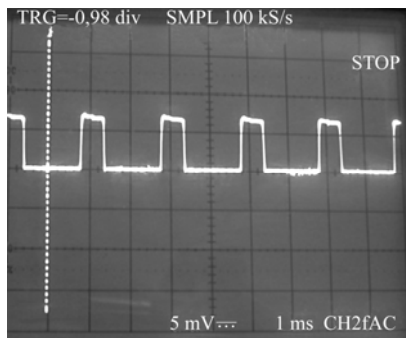
**Рис. 1.** Крупнофактурные блестящие поверхности, сформированные при использовании униполярных импульсов тока при слабом перемешивании электролита: (а) –  $R_{zcp} = 10,5$  мкм,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 5$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 100$  мкс; (б) –  $R_{zcp} = 11,2$  мкм,  $\tau = 5$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 4,3$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс.



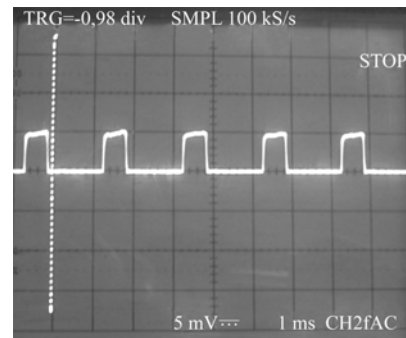
(a)

(б)

**Рис. 2.** Среднефактурные блестящие поверхности, сформированные при использовании биполярных импульсов тока: (а) –  $R_{zcp} = 8,2$  мкм,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 2,3$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 2,2$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 600$  мкс; (б) –  $R_{zcp} = 6$  мкм,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 1,7$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 2,4$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 400$  мкс.

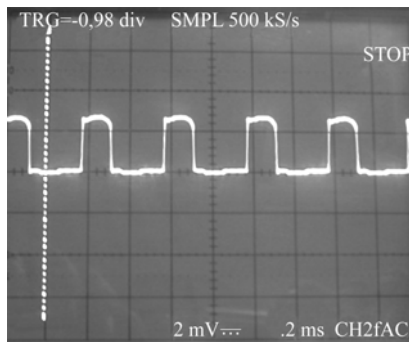


(a)

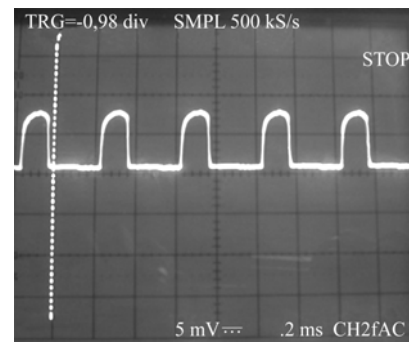


(б)

**Рис. 3.** Осциллограммы униполярных импульсов тока при процессе ЭХФ с перемешиванием электролита: (а) –  $R_{zcp} = 9,5$  мкм,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 4,3$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс, поверхность блестящая; (б) –  $R_{zcp} = 4,2$  мкм,  $\tau = 1$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 2,8$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс, поверхность матовая.

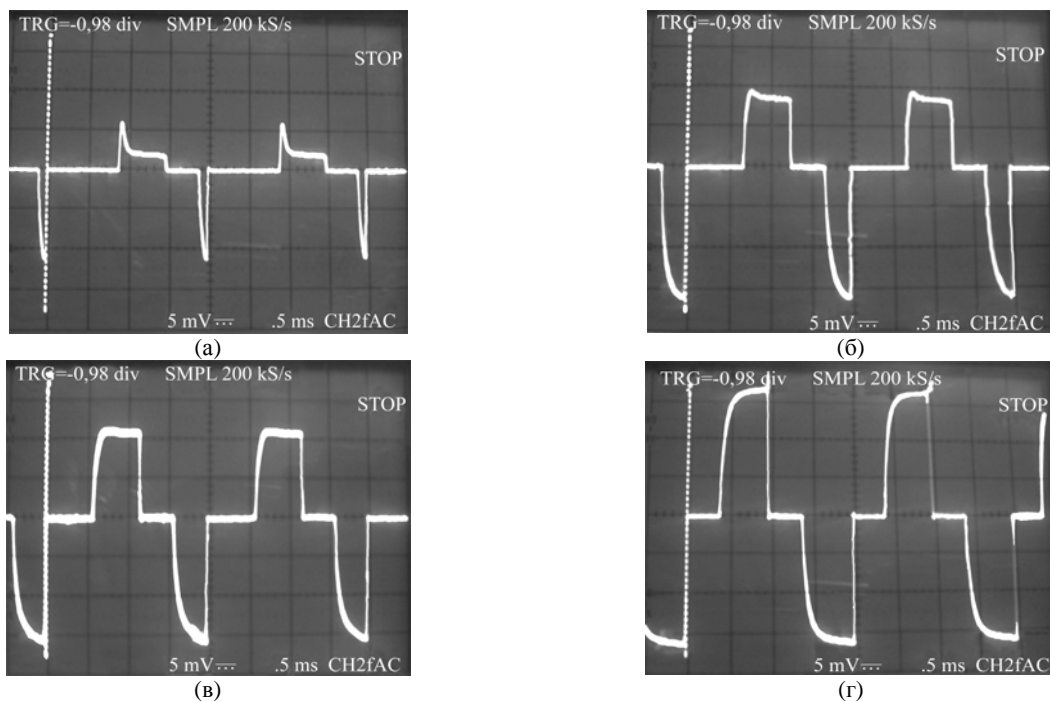


(a)

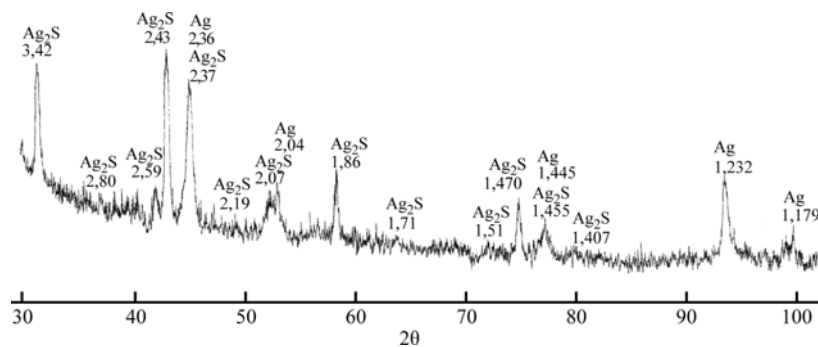


(б)

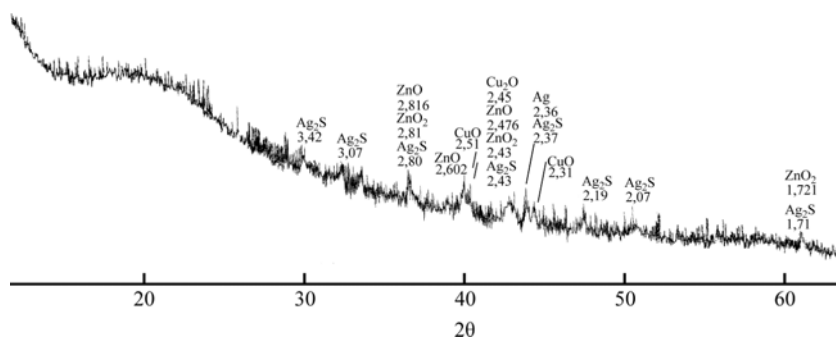
**Рис. 4.** Осциллограммы униполярных импульсов тока при процессе ЭХФ: (а) –  $R_{zcp} = 8,7$  мкм,  $\tau = 3$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 1,8$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 100$  мкс, без перемешивания электролита, поверхность матовая; (б) –  $R_{zcp} = 10,5$  мкм,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 4,7$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 100$  мкс, при перемешивании электролита, поверхность блестящая.



**Рис. 5.** Осциллограммы биполярных импульсов тока при процессе ЭХФ без перемешивания электролита: (а) –  $R_{зср} = 3,3$  мкМ,  $\tau = 1$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 1,8$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 1,5$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 100$  мкс, поверхность матовая; (б) –  $R_{зср} = 4,4$  мкМ,  $\tau = 1$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 1,5$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 2,4$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 300$  мкс, поверхность матовая; (в) –  $R_{зср} = 3,6$  мкМ,  $\tau = 1$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 1,7$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 2,4$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 400$  мкс, поверхность матовая; (г) –  $R_{зср} = 8,2$  мкМ,  $\tau = 4$  мин,  $i_{a\text{ имп}} = 2,3$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп} = 500$  мкс,  $i_{a\text{ имп.обр}} = 2,2$  А/см<sup>2</sup>,  $t_{имп.обр} = 600$  мкс, поверхность блестящая.



**Рис. 6.** Дифрактограмма образца с удаленной пленкой.



**Рис. 7.** Дифрактограмма пленки образца.

получены на рентгеновском экваториальном дифрактометре ДРОН УМ-1 с приставкой для поликристаллических образцов. Излучение кобальтовое  $\lambda\text{CoK}\alpha$ ,  $\beta$ -фильтр,  $U = 35$  кВ,  $I = 12$  мА,  $\theta$ - $2\theta$  сканирование, щели Соллера с углом расходимости  $2^\circ$ , щель перед детектором 0,5 мм, скорость перемещения детектора 0,5 град/мин, постоянная интегрирующей РС-цепи 2 с, скорость счета импульсов  $3 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>, вращение образца. Дифрактограмма образца, с

которого удалили пленку, показывает наличие двух ярко выраженных фаз –  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}$  (рис. 6).

На покрытых пленкой образцах интенсивность пиков этих фаз значительно уменьшается, что говорит о большой поглощательной способности пленки. Поэтому можно предположить, что пленка образована не только из органических соединений, но и имеет в своем составе тяжелые атомы.

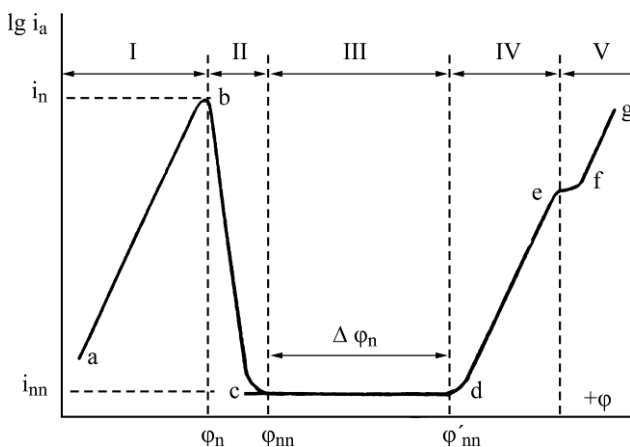
Дифрактограмма отдельно отснятой пленки образца (рис. 7) дает под малыми углами (17–25°) протяженный аморфный пик, характеризующий ближний порядок в расположении атомов. Соответствующие ему межатомные расстояния лежат в интервале от 6,1 до 4,1 Å, среднее значение 5,1 Å. Дифракционные пики, характеризующие кристаллические фазы, имеют малую интенсивность. Вычисленные межплоскостные расстояния свидетельствуют о наличии в пленке кристаллических фаз  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Рентгеноструктурное определение размеров кристаллитов (зерен) пленки проведено по формуле Шеррера-Селякова из анализа уширения экспериментальных линий:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}.$$

Физическое уширение  $\beta$ , вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, определялось как разность экспериментальной ширины пика и инструментальной ширины  $b$ , зависящей от геометрии съемки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д. Инструментальная ширина определялась с помощью монокристалла кремния для отражения (111) ( $2\theta = 33,15^\circ$ ) и составила  $0,16^\circ$ . Экспериментальная ширина для пика  $\text{Ag}_2\text{S}$  при  $d_n = 3,07 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 33,91^\circ$ ) составила  $0,25^\circ$ . Расчет дает среднее значение размеров кристаллитов  $1190 \text{ \AA}$ .

В общем виде процесс ЭХФ представляется следующим образом. Образование фактуры начинается в области потенциалов, соответствующих концу спада тока на анодной обобщенной поляризационной кривой (рис. 8, участок II), когда начинает превалировать пассивация поверхности.



**Рис. 8.** Анодная обобщенная поляризационная кривая: I – активное растворение; II – переход в пассивное состояние; III – пассивность; IV – транспассивация; V – выделение кислорода.

Частичное покрытие поверхности анода пленкой приводит к неравномерному ее растворению

и образованию мелких или средних матовых фактур. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки пленка нарастает и полностью покрывает собой уже сформированные фактуры. Перемешивание и применение обратных импульсов тока замедляют этот процесс во времени. При увеличении  $\tau$  структура пленки изменяется, становится неоднородной и неустойчивой. В результате ее разрушения или растворения анодная поверхность переходит в область транспассивного растворения. В этом случае формируются крупные, выраженные, блестящие фактуры. Обратный импульс замедляет процесс пленкообразования, способствуя формированию мелких и средних фактур. Блестеть они начинают на более ранних этапах обработки по сравнению с использованием униполярных импульсов, так как не успевает сформироваться пленка значительной толщины и совершенной структуры.

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

В результате экспериментальных исследований показано:

1. ЭХФ возможно при наличии параллельно протекающих процессов анодного растворения и образования пассивной пленки на обрабатываемой поверхности. От соотношения скоростей этих процессов и свойств образующейся пленки существенно зависят свойства формируемых фактур.

2. Продолжительность процесса ЭХФ определяет свойства пленки и в конечном итоге вид формируемых фактур. Состав пленок смешанный, имеющий кристаллическую и аморфную составляющие. В него входят оксиды и сернистые соединения металлов, присутствующих в сплаве серебра, меди и цинка. Можно предположить возможности доокисления компонентов пленки в процессе обработки, изменения ее структуры, что приводит к снижению ее устойчивости и способствует переходу анодной поверхности из зоны пассивации в зону транспассивного растворения.

3. Несомненным является близость процессов на поверхности анодно обрабатываемых металлов в течение ЭХП и ЭХФ. По форме импульсов можно прогнозировать результат обработки.

4. Для формирования ярко выраженных блестящих фактур необходимо создавать условия транспассивного растворения на анодной поверхности, что эффективнее осуществлять при использовании униполярных импульсов тока. Для формирования матовых высокодекоративных фактур и фактур с шелковистым декоративным блеском лучше использовать биполярные импульсы тока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. McGrath J. *The Jeweler's Directory of Decorative Finishes*. Krause Publications, 2005. p. 128.
2. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. p. 833.
3. Galanin S.I., Viskovatyi I.S. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(4), 332–338.
4. Галанин С.И., Висковатый И.С., Безденежных А.Г. *ЭНИИ Дизайн. Теория и практика*. 2015, **19**, 73–81. <http://www.enidtp.ru> .
5. Galanin S.I., Kalinnikov I.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(5), 359–366.
6. Галанин С.И., Гришина Е.П., Иванова О.А. *Журнал прикладной химии*. 2004, **77**(8), 1299–1302.  
 Поступила 29.04.15  
 После доработки 30.09.15  
**Summary**  
 Features of the process of anode electrochemical invoicing of a sterling silver surface in a tiosulfate electrolyte, using unipolar and bipolar pulse currents are investigated. The composition and structure of the film formed on the anode are investigated. An affinity of the processes on an anode surface at electrochemical invoicing and electrochemical polishing is shown.  
*Keywords: electrochemical pulse processing, passivity, transpassive dissolution, anode electrochemical invoicing.*