

УДК 669.017:621.352

## **ДЕКОРАТИВНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕЛЬХИОРА**

Галанин С.И., Аникин И.А.

(Костромской государственный технологический университет)

*Рассмотрен процесс декоративного электрохимического травления поверхности мельхиора в растворах нейтральных солей и растворе азотной кислоты. Показано, что использование раствора азотной кислоты предпочтительнее из-за значительно более высокой скорости обработки и возможности получения разнофактурированной поверхности при варьировании анодной плотностью тока.*

Ключевые слова: декоративная электрохимическая обработка

### **Введение**

Мельхиор является одним из наиболее распространённых сплавов при изготовлении изделий посудной и сувенирной группы и бижутерии. Мельхиор – сплав меди с никелем, иногда с добавками железа и марганца. Основные характеристики: серебристый цвет, высокая коррозионная стойкость, температура плавления 1170°C (зависит от состава сплава), пластичность, хорошая обрабатываемость под давлением (штампуется, режется, чеканится) в холодном и горячем состоянии, лёгкая паяемость и полируемость. Мельхиоры устойчивы в щелочных растворах солей и органических соединений. По внешним характеристикам мельхиор похож на серебро, но обладает большей механической прочностью. [1, 2]

Работа посвящена исследованию процесса электрохимического травления (ЭХТ) поверхности мельхиора МН19 с целью выбора оптимальных режимов обработки и состава электролита для получения однородной мелкокристаллической структуры поверхности металла (матовой и бле-

стящей), предназначенной для декорирования поверхности ювелирно-художественных изделий. Термин ЭХТ объединяет несколько технологий, основанных на анодном растворении металла. ЭХТ применяют для очистки поверхности от разнообразных загрязнений (оксидных, жировых и других), в качестве предварительной обработки перед нанесением покрытий, прокаткой и др. ЭХТ используют для так называемого электрохимического фрезерования с целью получения заданного «рисунка» на поверхности детали локальным анодным растворением металла. Места, которые не должны подвергаться растворению, покрывают слоем фоторезисторного материала или специальным трафаретом из различных материалов. [3, 4]

### Методика исследования

*Выбор электролитов.* Так как целью травления является получение блестящей и матовой поверхностей, то в основном применяются два типа электролитов: водные растворы нейтральных солей и разбавленные кислоты. [3–6]

В условиях производства предпочтительней использовать нейтральные соли, так как они не требуют особых мер безопасности, оказывают меньшее воздействие на окружающую среду и обслуживающий персонал, проще в эксплуатации и утилизации.

В экспериментальных исследованиях использовались электролиты следующих составов, рекомендуемых в литературе [3–6]:

1.  $NaNO_3$  – 80 г/л
2.  $NaNO_3$  – 170 г/л
3.  $NaCl$  – 60 г/л
4.  $NaCl$  – 120 г/л
5.  $NaNO_3$  (80 г/л) +  $NaCl$  (30 г/л)
6.  $NaNO_3$  (120 г/л) +  $NaCl$  (60 г/л)
7.  $HNO_3$  – 10 г/л

*Подготовка электролитов.* Необходимое количество соли (в электролитах №1–6) взвешивается на весах и растворяется в дистиллированной воде. Электролит №7 готовился следующим образом: в дистиллированную воду понемногу, перемешивая, добавляется концентрированная азотная кислота (из расчета 10 мл кислоты на 1 л воды) во избежание перегрева раствора.

*Подготовка экспериментальных образцов.* Использовался листовой мельхиор, подвергнутый прокату через вальцы и последующему рекристаллизационному отжигу при температуре 700°C. Поверхность заготовок была отшлифована шкуркой №280 и 600, затем отполирована на станке с помощью муслинового круга. Также для сравнительного анализа использовались заготовки с необработанной поверхностью. Торцы заготовок защищались лаком, необрабатываемая поверхность – самоклеющейся ПВХ плёнкой, обрабатываемая поверхность обезжиривалась. Для защиты поверхности (формирования масок) можно использовать любой материал с хорошей адгезией к поверхности, но для получения сложных рисунков хорошо зарекомендовала себя самоклеющаяся ПВХ плёнка из-за простоты нанесения и высокой стойкости в процессе последующей электрохимической обработки.

После завершения процесса травления каждый образец тщательно промывался под струёй воды и химически обезжиривался в 10% растворе серной кислоты в течение 10 мин.

*Методика приготовления микрошлифов.* Для выявления микроструктуры использовался травитель следующего состава: 3% раствор азотной кислоты в спирте [7]. Исследуемый образец шлифовался на шкурке № 280 и помещался на 5 минут в раствор.

*Оборудование и приспособления.* Для проведения экспериментов использовался регулируемый источник тока до 10 А (с выходным напряжением до 15 В). В качестве катодов применялись пластины из нержавеющей

стали марки 12X18H9T с площадью поверхности примерно в 10 раз превышающей площадь обрабатываемого образца. На некоторых режимах использовалась механическая мешалка для перемешивания электролита в ванне.

Для измерения высоты микронеровностей поверхности использовался двойной микроскоп МИС-11.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Характерной особенностью всех режимов обработки является более сильное протравливание металла на границах рисунка, что, в принципе, является особенностью любой электрохимической обработки поверхности [8, 9].

Повышение концентрации электролита во всех случаях приводит к увеличению скорости процесса травления, но на качестве поверхности отражается незначительно.

На всех образцах видно, что наиболее интенсивное травление происходит по границам зёрен. Также чётко прослеживается, что никель, как наиболее химически устойчивый компонент данного сплава, травится хуже (на фотографиях более светлые участки).

Для установления корреляции начальной поверхности и полученной в результате ЭХТ фактуры исследовалась микроструктура сплава.

Микроструктура сплава представлена на рис. 1. Результат анализа микроструктуры представлен в таблице 2.

Таблица 1 – Результаты обработки поверхности мельхиора в различных электролитах

| Номер электролита | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Скорость травления, мм/мин | Полученная поверхность, × 200   | Примечания  |
|-------------------|-----------------------------------|----------------------------|---|---|
| 1                 | 2                                 | 3                          | 4   | 5   |
| 1                 | 0,5                               | 0,01<br>2                  |    | Травление по всей поверхности не идет, один компонент сплава травится быстрее другого   |
| 1                 | 4                                 | 0,01                       |   | Сильно зашламливается электролит. Рыхлая неоднородная структура поверхности   |
| 2                 | 3                                 | 0,04                       |  | При повышении концентрации электролита повышается скорость процесса до 0,04 мм/мин. Остальные характеристики постоянны  |
| 3                 | 2                                 | 0,02                       |  | На обрабатываемой поверхности образуется плотный осадок, после 4 мин процесс травления практически прекращается, необходимо удалять осадок. Применение механической мешалки увеличивает время непрерывной |

|  |  |  |  |                    |
|--|--|--|--|--------------------|
|  |  |  |  | обработки до 6 мин |
|--|--|--|--|--------------------|

Продолжение Таблицы 1

| 1 | 2   | 3    | 4   | 5   |
|---|-----|------|---|---|
| 4 | 6   | 0,16 |    | Сильное растравливание поверхности  |
| 5 | 4,5 | 0,06 |   | На малых плотностях тока процесс идёт очень медленно, при повышении плотности тока до 4-5 А/см <sup>2</sup> сильно растравливается поверхность, невозможно получить чёткие границы рисунка  |
| 6 | 6   | 0,1  |  | Более однородная поверхность, остальные характеристики не изменились  |
| 7 | 8   | 0,25 |  | Блестящая, однородная, мелкокристаллическая поверхность с чёткими границами рисунка, не требующая предварительной обработки.<br>При плотности тока выше 8 А/см <sup>2</sup> и продолжительной обработке поверхность растравливается, появляются неровности, видные невооружённым глазом |



Рис. 1. Микроструктура мельхиора  
МН19

Таблица 2 – Анализ микроструктуры мельхиора МН19

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Структурные составляющие | Кристаллы первичные  |
| Субструктура             | Однородная тёмная (нет субструктуры)   |
| Форма включений          | Дендриты   |
| Описание                 | Дендритная ликвация. Неоднородный по химическому составу тройной твёрдый раствор. Светлые оси дендритов обогащены <i>Ni</i> , тёмные межосные пространства (матрица) обогащены <i>Cu</i> |

Также проводились исследования по выявлению возможности формирования блестящей поверхности образцов в результате их дополнительной обработки в электролите. Установлено, что блеск формируется на поверхности всех фактурированных образцов (при сохранении неровностей поверхности), если их дополнительно обработать в:

- электролите №2 ( $NaNO_3$  – 170 г/л) в течение 1 мин при анодной плотности тока 2 А/см<sup>2</sup>,

- электролите №7 ( $HNO_3$  – 10 г/л) в течение 10 с при анодной плотности тока 3,5 А/см<sup>2</sup>.

На производстве предпочтительнее использовать универсальный электролит, отвечающий всем требованиям.

Из таблицы 2, видно, что наиболее оптимальными характеристиками обладает блестящая поверхность, обработанная в электролите №7. Поэтому следующим этапом исследований было определение режимов обработки в электролите №7 с целью формирования в нём также и матовой фактурированной поверхности.

Результаты приведены в таблице 3.

### Выводы и рекомендации

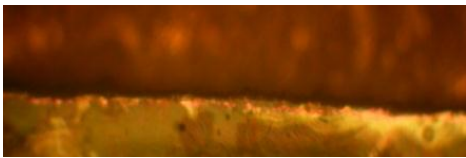
Несмотря на то, что разбавленная азотная кислота является достаточно агрессивным электролитом и требует дополнительных мер безопасности и последующей утилизации, обработка в ней поверхности мельхиора предпочтительнее.

Во-первых, продолжительность обработки ощутимо сокращается (с 1 мин до 10 с);

Во-вторых, поверхности изделий не требуют предварительной подготовки.

Таким образом, в электролите одного состава №7 ( $HNO_3$  – 10 г/л) можно сформировать поверхность с необходимыми характеристиками в одном электролите без остановки процесса при варьировании только величиной плотности тока.

Таблица 3 – Формирование необходимой поверхности в электролите №7

| № | Продолжительность обработки, с | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Сформированная поверхность   | Примечания  |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| 1 | 2                              | 3                                 | 4  | 5   |
| 1 | –                              | 10                                |  | Формирование (электрохимическое фрезерование) ячейки необходимой глу- |



|   |    |     |   |   |
|---|----|-----|---|---|
|   |    |     |   | бины (на фото представлена граница ячейки)  |
| 1 | 2  | 3   | 4   | 5   |
| 2 | 10 | 1–2 |   | Используется механическая мешалка. Поверхность матовая однородная. Сглаживаются неровности, полученные при черновой обработке, выравнивается граница ячейки (рисунка) |
| 3 | 15 | 3–4 |  | Используется механическая мешалка. Поверхность блестящая. При отсутствии перемешивания электролита блеск появляется не по всей поверхности                            |

### Библиографический список

1. Брокгауз Ф.А. Энциклопедический словарь в 86 томах (82 т. и 4 т. доп.) / Ф.А. Брокгауз, И.А. Ефрон. – СПб., 1890–1907.
2. Пирайнен В.Ю. Материаловедение художественной обработки: Учебник для вузов / В.Ю. Пирайнен. – СПб.: Химиздат, 2008. – 480 с.
3. Ямпольский А.М. Травление металлов / А.М. Ямпольский. – М.: Машиностроение, 1980. – 231 с.
4. Попилов Л.Я. Советы заводскому технологу: справочное пособие / Л.Я. Попилов. – Л.: Лениздат, 1975. – 343 с.

5. Артамонов Б.А., Волков Ю.С. и др. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. – М.: Высшая школа, 1983. – 356 с.

6. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / С.Я. Грилихес. – Под ред. Вячеслава П.М. – Изд.5-е, провер. и доп. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1983. – 101 с.

7. Беккерт М. Способы металлографического травления: справочник / М. Беккерт, Х. Клемм. – М.: Metallurgiya, 1988. – 239 с.

8. Лайнер В.И. Электролитическая полировка и травление металлов. – М.: Машгиз, 1947. – 248 с.

9. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов /М.В.Щербак, М.А.Толстая, А.П.Анисимов, В.Х. Постановов. – М.: Машиностроение, 1981. – 263 с.